

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 JUIN 1905,

PRÉSIDENCE DE M. TROOST.

---

## CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les Ouvrages suivants :

1° *Les oiseaux observés en Belgique*; 1<sup>re</sup> Partie : *Les Gymnopaïdes*, par M. MARCEL DE CONTRERAS. (Présenté par M. Yves Delage.)

2° *Goudronnage des routes par le feu, supprimant l'usure, les poussières et la boue*, par A. FRANCOU, architecte. (Présenté par M. Lannelongue.)

ASTRONOMIE. — *Sur une détermination de la constante d'aberration au moyen des observations de trois étoiles très voisines du Pôle.* Note de MM. **H. RENAN** et **W. EBERT**, présentée par M. Lœwy.

Dans différentes notes, que nous avons eu l'honneur de soumettre à l'Académie, nous avons à plusieurs reprises exposé les résultats de nos recherches sur l'application des nouvelles méthodes de M. Lœwy, relatives à la détermination de la latitude, et à celle des coordonnées absolues des étoiles circumpolaires. Pour l'exécution de notre travail publié dans les *Annales de l'Observatoire de Paris (Observations de 1900)*, nous avons choisi trois étoiles très voisines du Pôle; et remarquant alors que nous avions à notre disposition une longue suite d'observations très précises de ces étoiles, nous avons été conduits à penser qu'il nous serait possible d'en déduire un procédé susceptible d'une très grande exactitude pour calculer la valeur de la constante d'aberration.

Ce sont les résultats auxquels nous sommes parvenus qu'il nous a paru intéressant d'indiquer ici, surtout afin de montrer comment, si l'on pouvait avoir une série d'observations assez prolongée, on arriverait sans aucun

doute à apporter une sérieuse contribution à l'étude d'une des questions les plus controversées de l'Astronomie.

Il est utile de rappeler en effet que la plus grande incertitude règne encore sur la valeur de cette constante; pour ne citer que des valeurs relativement récentes, Nyren a trouvé  $20'',481$  (nombre adopté par Oppolzer), W. Struve donne  $20'',445$  (valeur employée par Le Verrier); l'usage de la méthode de Talcott a fourni des résultats si discordants que les nombres obtenus varient entre  $20'',31$  et  $20'',53$ . Jusqu'en 1900, la *Connaissance des temps* a employé la valeur  $20'',445$ ; à partir de 1901, selon la convention adoptée par la *Conférence internationale des étoiles fondamentales*, c'est de la valeur  $20'',47$  que l'on se sert pour les calculs de ce recueil.

Une grave complication que l'on rencontre dans les recherches de ce genre provient de ce que, dans presque tous les procédés employés jusqu'ici, il est nécessaire de faire intervenir la variation des latitudes.

Dans notre méthode, au contraire, chaque soirée d'observation nous donne la position véritable du pôle au jour considéré; nous n'avons donc pas à tenir compte de cette variation, dont la recherche présente de si grandes difficultés.

Nos observations, réparties sur les années 1899, 1900 et les premiers mois de 1901, nous ont fourni pour les trois étoiles choisies les positions suivantes :

$$\text{Equinoxe moyen de 1900,0} \left\{ \begin{array}{lll} 13 \text{ L. ....} & \alpha = 3^{\text{h}} 18^{\text{m}} 55^{\text{s}}.3, & P = 18'.48''.32 \\ 74 \text{ L. ....} & \alpha = 15.29.18.2, & P = 7.9.32 \\ 66 \text{ L. ....} & \alpha = 15.55.2.5, & P = 13.46.95 \end{array} \right.$$

Afin de simplifier les calculs, et surtout en vue de la réduction à un même équinoxe, nous avons été amenés à employer des coordonnées rectangulaires, en posant

$$\xi = P \cos \alpha, \quad \eta = P \sin \alpha;$$

et nous avons donné, aux pages 206, 207 et 208 de notre Mémoire, un Tableau contenant les valeurs individuelles de ces quantités, comptées à partir de l'équinoxe indiqué.

Dans nos réductions, nous avons adopté le nombre  $20'',445$  comme valeur provisoire de l'aberration; soit  $v$  cette constante, et appelons  $\Delta v$  son accroissement, que nous voulons calculer. Comme on le voit sans peine, et comme nous l'avons montré à la page 85 de notre Mémoire, il en résultera pour  $\xi$  et  $\eta$  des accroissements donnés par les formules

$$\begin{aligned} \Delta \xi &= \Delta v \sin \odot, \\ \Delta \eta &= -\Delta v \cos \omega \cos \odot, \end{aligned}$$

en désignant par  $\omega$  l'inclinaison de l'écliptique, et par  $\odot$  la longitude vraie du Soleil.

Pour éliminer autant que possible l'influence d'une erreur que nous aurions pu commettre sur les valeurs des pas des deux vis de notre micromètre, nous avons supprimé toutes les séries d'observations dans lesquelles, par suite des conditions atmosphériques, nous n'avions pu effectuer nos mesures que sur une ou deux de nos trois étoiles; le nombre des séries complètes ainsi conservées est de 75.



Cela posé, prenons pour coordonnées de nos trois étoiles les valeurs données dans notre Mémoire :

13 L.....	$\xi = +729,33,$	$\eta = +860,92,$
74 L.....	$\xi = -262,39,$	$\eta = -339,82,$
66 D.....	$\xi = -428,87,$	$\eta = -707,05;$

nous considérons le centre de gravité du triangle ainsi formé, pour lequel nous adoptons les valeurs

$$\xi = +12'',69, \quad \eta = -61'',98.$$

Occupons-nous d'abord de la coordonnée  $\xi$ , chaque soirée d'observation nous donnera une équation de la forme

$$x_1 + b_1 y + c z_1 = n_1;$$

$x_1$  étant la correction à ajouter à la valeur de  $\xi$ ,

$y$  étant la valeur de  $\Delta v$ , et  $b_1$  étant égal à  $\sin \odot$ ,

$z_1$  étant le mouvement propre en  $\xi$ , et  $c$  le temps écoulé depuis 1900,0.

Le nombre désigné ici par  $n_1$  doit être pris égal à la différence entre la moyenne des trois valeurs de  $\xi$  obtenues dans la soirée et le nombre indiqué plus haut  $+12'',69$ .

Désignant de même par  $x_2$  la correction de la coordonnée  $\eta$ , et par  $z_2$  son mouvement propre, appelant  $b_2$  la valeur de  $-\cos \odot$ , et  $n_2$  la différence entre la moyenne de trois valeurs de  $\eta$  obtenues dans une soirée et le nombre  $-61'',98$  donné ci-dessus, nous avons posé

$$x_2 = x'_2 \cos \omega, \quad z_2 = z'_2 \cos \omega, \quad n_2 = n'_2 \cos \omega,$$

et chaque soirée d'observation nous a encore donné une équation

$$x'_2 + b_2 y + c z'_2 = n'_2.$$

Nous avons donc ainsi 150 équations du premier degré par rapport à cinq inconnues  $x_1$ ,  $x'_2$ ,  $z_1$ ,  $z'_2$  et  $y$ ; nous leur avons appliqué la méthode des moindres carrés, et leur résolution nous a fourni la valeur de notre inconnue principale  $y$ , et son erreur probable.

Ne pouvant entrer ici dans le détail des calculs, nous nous contenterons d'indiquer que nous avons ainsi trouvé notre correction  $\Delta v$  égale à  $-0'',011$ , avec une erreur probable de  $0'',030$ ; si bien que, de l'ensemble de nos observations, nous déduisons

$$v = 20'',434 \pm 0'',030.$$

Qu'il nous soit permis, en terminant, de signaler l'importance du procédé que nous venons d'exposer. Malheureusement, l'idée de cette nouvelle application des méthodes de M. Lœwy ne nous étant venue à l'esprit qu'après l'exécution de notre travail, nous ferons remarquer que nos

recherches n'avaient pas été dirigées dans le sens le plus favorable à la réalisation des conditions nécessaires pour le but que nous nous proposons ici. Par une série plus prolongée, et en accumulant les mesures surtout aux époques de l'année où les coefficients,  $\sin \odot$  et  $\cos \odot$ , de  $y$  dans nos équations, passent par leurs valeurs extrêmes  $\pm 1$ , on arriverait certainement à des résultats d'une très haute précision, mettant ainsi en évidence une fois de plus la fécondité de ces nouvelles méthodes d'observation.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la recherche des surfaces isothermiques.*

Note de M. L. RAFFY.

La recherche des surfaces isothermiques dépendant de fonctions arbitraires est dominée par le théorème suivant : *Les caractéristiques de l'équation aux dérivées partielles des surfaces isothermiques sont les lignes de courbure et les lignes de longueur nulle.* C'est ce que l'on vérifie en se reportant, par exemple, à l'équation donnée par M. Darboux (*Théorie des surfaces*, t. II, p. 250) ou à toute autre équation similaire (*voir ci-après*). Il suit de là que les arguments des fonctions arbitraires ne peuvent être que les paramètres des lignes de courbure et ceux des lignes de longueur nulle.

J'emploie, en conséquence, pour la recherche des surfaces isothermiques, l'équation dont Ossian Bonnet, dans son célèbre *Mémoire sur la théorie des surfaces applicables* (*Journal de l'École Polytechnique*, cahier XLII, 1867) a fait dépendre la détermination des surfaces d'élément linéaire

$$4\varphi^2(\alpha, \beta) d\alpha d\beta.$$

Ici les variables sont les paramètres des lignes de longueur nulle; l'inconnue est la coordonnée complexe  $\xi = x + iy$ ; ses dérivées étant désignées par  $p, q, r, s, t$ , l'équation du problème est la suivante :

$$(1) \quad \frac{rt - s^2}{4pq} \varphi - \frac{t}{2q} \varphi'_\alpha - \frac{r}{2p} \varphi'_\beta + \varphi''_{\alpha\beta} = 0;$$

quand on en connaît une solution  $(\varphi, \xi)$ , la surface correspondante s'obtient par des quadratures.

L'équation (1) est, relativement à la fonction  $\varphi$ , une *équation de Laplace*, qu'il y a intérêt à considérer comme telle. En effet, si l'on suppose nuls ses deux invariants  $h$  et  $k$ , on retrouve deux classes importantes de surfaces, savoir : (pour  $s = 0$ ) les surfaces minima et (pour  $s \neq 0$ ) les surfaces



imaginaires (B) d'Ossian Bonnet dont j'ai fait connaître précédemment les propriétés essentielles (*Comptes rendus*, 27 juin et 11 juillet 1904). Ces surfaces (B) sont isothermiques, comme les surfaces minima, dont elles dérivent.

Pour que la surface définie par une solution  $(\varphi, \xi)$  de l'équation (1) soit isothermique, il faut et il suffit que l'on ait

$$(2) \quad 2B_0 p \varphi'_\alpha - 2A_0 q \varphi'_\beta + (A_0 t - B_0 r) \varphi = 0;$$

ici,  $A_0(\alpha)$  et  $B_0(\beta)$  désignent des fonctions que l'on serait en droit de supposer l'une et l'autre égales à l'unité, comme le fait O. Bonnet, mais auxquelles il vaut mieux laisser toute leur indétermination : on se réserve ainsi le moyen de simplifier considérablement certains calculs et de faciliter la comparaison avec des résultats connus.

J'ai discuté le système formé par les équations (1) et (2). Si l'on cherchait à en éliminer  $\xi$ , on obtiendrait pour  $\varphi$  deux équations aux dérivées partielles du cinquième ordre. Au contraire, le système étant linéaire et homogène par rapport à  $\varphi$ , l'élimination de  $\varphi$  ne présente pas de difficultés et donne pour la fonction  $\xi$  l'unique équation aux dérivées partielles du quatrième ordre que voici :

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{2}{A_0} \left[ s''_\alpha - \frac{s}{p} r'_\alpha - \left( \frac{r}{p} + \frac{2s}{q} \right) s'_\alpha + \left( \frac{r^2}{p^2} + \frac{rs}{pq} + \frac{s^2}{q^2} \right) s \right] - \frac{A'_0}{A_0^2} \left[ 2s'_\alpha - \left( \frac{2r}{p} + \frac{s}{q} \right) s \right] \\ & = \frac{2}{B_0} \left[ s''_\beta - \frac{s}{q} t'_\beta - \left( \frac{t}{q} + \frac{2s}{p} \right) s'_\beta + \left( \frac{t^2}{q^2} + \frac{ts}{qp} + \frac{s^2}{p^2} \right) s \right] - \frac{B'_0}{B_0^2} \left[ 2s'_\beta - \left( \frac{2t}{q} + \frac{s}{p} \right) s \right], \end{aligned} \right.$$

et sur laquelle on vérifie immédiatement le théorème énoncé au début. En effet, les dérivées quatrièmes de  $\xi$  ne figurant que dans le groupe

$$A_0 s''_\beta - B_0 s''_\alpha,$$

l'équation différentielle des caractéristiques se réduit à

$$(A_0 d\alpha^2 - B_0 d\beta^2) d\alpha d\beta = 0$$

et met en évidence : d'une part, les lignes de courbure, d'autre part, les lignes de longueur nulle.

A toute solution  $(\xi, A_0, B_0)$  de l'équation (3) correspond le système complètement intégrable formé par les équations (1), (2) et les deux dérivées premières de l'équation (2). L'intégrale générale  $\varphi$  de ce système est une fonction linéaire et homogène de deux constantes arbitraires et pourra être cherchée par la méthode de Mayer ou toute autre équivalente.

Si l'on introduit les invariants  $h$  et  $k$ , l'équation (3) prend la forme remarquable

$$(3)' \quad q \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{pk}{A_0 q} \right) = P \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{qh}{B_0 P} \right),$$

qui se prête à diverses applications.

Si l'on suppose *un seul* des invariants  $h$  et  $k$  égal à zéro, la discussion des équations (1), (2) et (3)' conduit aux surfaces isothermiques ( $\theta$ ) de M. Thybaut, dont les sphères harmoniques touchent un plan. Les surfaces ( $\theta$ ), soumises à la transformation conforme par normales parallèles (Bour, Christoffel), se changent en d'autres surfaces ( $\theta$ ), propriété qui les rapproche encore des surfaces (B) d'Ossian Bonnet.

On peut aussi, à l'aide des équations (1), (2) et (3)', déterminer l'ensemble des surfaces isothermiques dont l'élément linéaire devient l'élément linéaire d'une sphère de rayon 1, quand on le multiplie par le carré de la courbure moyenne. Pour ces surfaces, l'un au moins des invariants  $h$  et  $k$  est nul, sinon les invariants  $h_+$  et  $k_-$  sont tous les deux nuls. On retrouve ainsi, d'abord les surfaces (B) et les surfaces ( $\theta$ ), puis (pour  $hk \neq 0$ ) les inverses des surfaces ( $\theta$ ) et les inverses des surfaces minima.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Le mouvement de la Terre et la vitesse de la lumière.*

Note de M. M. BRILLOUIN.

Lorsqu'on suppose l'éther immobile et la Terre en mouvement, toutes les théories laissent subsister une influence du premier ordre, qui se traduit par la substitution du temps *local* <sup>(1)</sup> au temps *général*, ou encore par la variation de la vitesse de propagation apparente,  $\Omega' = \Omega - U \cos \theta$ , avec la direction  $\theta$ .

M. Wien et M. Schweitzer ont récemment <sup>(2)</sup> proposé des méthodes de comparaison entre les vitesses de propagation de la lumière  $\Omega'$  et  $\Omega''$  en

(1) U vitesse de translation de la Terre (direction  $x$ ),

$\Omega$  vitesse vraie de propagation de la lumière,

$\theta$  angle de la direction de propagation avec la translation U,

$$\text{temps local} = \text{temps général} - \frac{Ux}{\Omega^2}.$$

(2) *Physikalische Zeitschrift*, 1<sup>er</sup> octobre 1904 et 15 décembre 1904.



sens opposé, d'une roue dentée à une autre éloignée, animée d'un mouvement synchrone, et de même phase au même instant *général*.

D'abord séduit par ces propositions, malgré la brièveté des indications sur le moyen de connaître la phase, j'ai dû reconnaître que l'expérience ne donne le moyen ni de la connaître, ni de l'éliminer.

Soient  $\omega$  la vitesse angulaire, commune aux deux roues dentées,  $\varphi$  le retard en phase de la seconde par rapport à la première au même instant général, et  $D$  la distance des deux roues; le retard apparent pour la lumière qui va de la première à la seconde avec la vitesse  $\Omega'$  sera  $\varphi' = \varphi + \omega D : \Omega'$ ; et en sens inverse  $\varphi'' = \varphi - \omega D : \Omega''$ .

Les observations optiques ou holométriques font en réalité connaître l'ouverture moyenne du diaphragme formé par l'ensemble des deux roues placées aux foyers de deux lunettes braquées l'une sur l'autre; si la forme des dents est convenable, une étude préalable détermine cette ouverture en fonction de la phase apparente et réciproquement. En résumé, des expériences complètes déterminent les valeurs simultanées de  $\varphi'$  et  $\varphi''$ .

La différence  $\varphi' - \varphi''$  donne le même renseignement que l'expérience de Fizeau-Cornu, aller et retour.

C'est la somme

$$\varphi' + \varphi'' = 2\varphi + \omega D \left( \frac{1}{\Omega'} - \frac{1}{\Omega''} \right) = 2\varphi + 2\omega D \frac{U \cos \theta}{\Omega^2} + \dots$$

qui atteint la différence  $\Omega'' - \Omega'$  ou  $2U \cos \theta$ , c'est-à-dire la vitesse de la Terre, combinée avec  $2\varphi$ . Les deux auteurs supposent  $\varphi$  nul.

Pour obtenir le synchronisme, avec conservation de la phase comme au repos, les deux auteurs proposent de commander les deux roues dentées, éloignées de  $10^{\text{km}}$ , par des moteurs synchrones alimentés par un même courant polyphasé. Supposons la fréquence assez grande pour que le courant polyphasé commande *rigoureusement* la phase; *ce n'est pas par rapport au temps général, c'est par rapport au temps local* que cette liaison électrique conservera, pendant le mouvement, la phase au départ, car le circuit électrique participe au mouvement de translation de la Terre. Soit  $\varphi_0$  la phase au départ; la phase  $\varphi$  pendant le mouvement sera

$$\varphi_0 - \frac{\omega D}{\Omega} U \cos \theta;$$

$\varphi'$  et  $\varphi''$  ne différeront plus que par des termes du second ordre, et l'expérience équivaudra à l'expérience d'interférences de Michelson et Morley.

Quelque procédé que l'on emploie pour lier les deux roues dentées éloignées, il semble impossible d'éviter que ce procédé ferme le circuit électro-optique et, par conséquent, compense tous les effets du premier ordre en

circuit fermé, comme dans les expériences d'interférence, de réfraction, etc.

La méthode de M. Wien, que j'avais cru d'abord capable de résoudre la question de l'entraînement de l'éther par la Terre, reste donc impuissante, au moins sous sa forme actuelle.

ÉLECTRICITÉ. — *Appareil de Télémécanique sans fil de ligne.*

Note de M. ÉDOUARD BRANLY, présentée par M. A. de Lapparent.

Dans mon appareil de démonstration de distribution et de contrôle des actions produites à distance par les ondes électriques (<sup>1</sup>), l'axe isolant sur lequel sont montés les disques interrupteurs était entraîné par un mécanisme d'horlogerie. Il a été avantageux de substituer à ce mécanisme un petit moteur électrique muni d'engrenages qui réduisent sa vitesse sur l'axe à un tour par minute. Le moteur est relié aux organes de la cage métallique de telle sorte que son mouvement peut être déterminé à tout instant par une étincelle du poste transmetteur; on ne le laisse ensuite tourner que pendant le temps nécessaire aux actions à réaliser par les étincelles de la station de transmission; son arrêt est lui-même produit par une étincelle de cette station dans l'intervalle où un disque spécial qui lui est attribué presse sur une tige à ressort. L'arrêt du moteur est ainsi un phénomène à effectuer au même titre que les autres phénomènes commandés par l'axe distributeur.

Pour donner une idée précise des manœuvres effectuées par la station de transmission et de la façon dont se comporte la station de réception, je décrirai une expérience réelle exécutée en trois temps, ces trois temps étant désignés par des heures fictives.

MISE EN MARCHÉ. — 8 heures du soir. — A la station de transmission on lance une étincelle. Le moteur qui commande l'axe distributeur se met à tourner à la station de réception. Pendant la rotation de l'axe distributeur, les étincelles du télégraphe automatique s'inscrivent au récepteur Morse de la station de transmission. Dans les intervalles convenables, reconnus sur la bande à dépêches, on lance de la station de transmission des étincelles qui déclanchent successivement à la station de réception les différents phénomènes. On laisse persister ces phénomènes. Dès lors, les signaux primitifs du télégraphe automatique arrivent à la station de transmission précédés des signaux de contrôle. Quand tout est bien établi, ce qui n'a exigé que quelques minutes,

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 20 mars 1905.



par une étincelle de la station de transmission lancée dans l'intervalle qui appartient au moteur, on arrête le moteur.

VÉRIFICATION. — *Minuit.* — On veut s'assurer du bon fonctionnement des appareils de la station de réception. Par une étincelle de la station de transmission, on met en marche le moteur qui commande l'axe distributeur à la station de réception. Les signaux du télégraphe automatique s'inscrivent alors à la station de transmission, précédés des signaux de contrôle; ces derniers indiquent que les phénomènes ont persisté et persistent encore à la station de réception. La vérification étant ainsi faite, on arrête le moteur par une étincelle de la station de transmission.

ARRÊT. — *4 heures du matin.* — Par une étincelle de la station de transmission, on met en marche à la station de réception le moteur qui commande l'axe distributeur. Après avoir reconnu, par les signaux de contrôle, que les phénomènes persistaient, on les arrête successivement dans l'ordre qui convient, puis on arrête le moteur par une dernière étincelle lancée de la station de transmission.

Si, à un certain moment, des étincelles étrangères imprévues viennent à mettre en marche à la station de réception le moteur et l'axe distributeur, une sonnerie actionnée à la station de transmission dès la première étincelle du télégraphe automatique prévient l'employé de la station de transmission; il se met alors en mesure de suivre immédiatement les indications de la bande à dépêches et de réparer, s'il y a lieu, les effets produits sous ses yeux par les étincelles étrangères <sup>(1)</sup>.

ELECTRICITÉ. — *Sur le pouvoir inducteur spécifique des métaux.*

Note de M. ANDRÉ BROCA, présentée par M. H. Becquerel.

Dans une Note précédente M. Turchini et moi avons montré que l'expérience ne concorde pas avec le calcul de lord Kelvin qui donne le rapport des résistances des fils métalliques pour les courants continus ( $R_c$ ) et les courants de haute fréquence ( $R_f$ ). L'introduction du pouvoir inducteur spécifique  $k$  négligé dans ce calcul permet de rendre compte des faits.

Supposons la perméabilité magnétique égale à 1; soient  $c$  la conductibilité,  $P$  la force électromotrice,  $u$  la composante du courant; les équations de Maxwell sont

$$(1) \quad u = cP + \frac{k}{4\pi} \frac{\partial P}{\partial t},$$

$$(2) \quad \Delta P = 4\pi c \frac{\partial P}{\partial t} + k \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}.$$

---

(1) Un mécanisme spécial, actuellement en construction, préservera le moteur d'un départ par des étincelles fortuites. Le fonctionnement des appareils de travail sera, par cela même, garanti.

Si la force électromotrice est de la forme

$$(3) \quad P = (\alpha + \beta i)e^{\omega it},$$

le carré moyen du courant est

$$I_F^2 = \frac{1}{2} \left( c^2 + \frac{k^2 \omega^2}{16 \pi^2} \right) \left[ \left( \int \alpha dS \right)^2 + \left( \int \beta dS \right)^2 \right].$$

Si  $p_\alpha$  est la composante de la force électromotrice de déplacement nous appellerons  $\nu$  un coefficient tel que  $\frac{\nu}{c} p_\alpha^2$  donne l'échauffement dû à ce courant. Nous aurons alors, en calquant le raisonnement de lord Kelvin,

$$(4) \quad \frac{R_f}{R_c} = S \frac{\left( 1 + \nu \frac{k^2 \omega^2}{16 \pi^2 c^2} \right)}{1 + \frac{k^2 \omega^2}{16 \pi^2 c^2}} \frac{\int (\alpha^2 + \beta^2) dS}{\left( \int \alpha dS \right)^2 + \left( \int \beta dS \right)^2},$$

$S$  est la section droite du fil; les intégrales sont étendues à cette section. On peut les transformer en intégrales de ligne. Substituant (3) dans (2), il vient

$$\alpha = -f \Delta \alpha + g \Delta \beta, \quad \beta = -g \Delta \alpha - f \Delta \beta$$

avec

$$f = \frac{k}{16 \pi^2 c^2 + k^2 \omega^2}, \quad g = \frac{k \pi c}{\omega (16 \pi^2 c^2 + k^2 \omega^2)},$$

d'où

$$\frac{f}{g} = \frac{k \omega}{4 \pi c} = \frac{k}{2 c \tau},$$

$\tau$  étant la période du courant. De ces relations on peut tirer, comme me l'a fait remarquer M. Poincaré,

$$\int (\alpha^2 + \beta^2) dS = \text{mod} \frac{f^2 + g^2}{g} \int (\alpha \Delta \beta - \beta \Delta \alpha) dS = \text{mod} \frac{f^2 + g^2}{g} \int \left( \alpha \frac{\partial \beta}{\partial \rho} - \beta \frac{\partial \alpha}{\partial \rho} \right) ds,$$

étendue au contour du fil, dont  $\rho$  est le rayon.

$\alpha$  et  $\beta$  sont les parties réelles et imaginaires de la solution de l'équation

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \rho} + (k^2 \omega^2 - 4 \pi c \omega i) P = 0$$

(MASCART, *Traité d'Électricité*, t. I, p. 716), ce qui montre que

$$P = J_0 (\rho \sqrt{k^2 \omega^2 - 4 \pi c \omega i}) = J_0 [\gamma (\cos \varphi + i \sin \varphi)],$$

en posant

$$m = 4 \pi c \omega$$

(notation de lord Kelvin) et

$$\gamma = \rho \sqrt{m} \sqrt{1 + \frac{f^2}{g^2}}, \quad \tan 2\varphi = \frac{g}{f}.$$



$J_0$  est la fonction de Bessel connue. Pour  $v$  assez grand, on a

$$(5) \quad J_0 = \frac{2 \cos \left[ \frac{\pi}{4} - \gamma (\cos \varphi + i \sin \varphi) \right]}{\sqrt{2 \pi v (\cos \varphi + i \sin \varphi)}}.$$

Ceci étant, on a, pour l'expression (4), en posant

$$(6) \quad \lambda_\alpha = \frac{\rho}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial \rho}, \quad \lambda_\beta = \frac{\rho}{2} \frac{\partial \beta}{\partial \rho},$$

$$\frac{R_f}{R_c} = \text{mod} \frac{\tan^2 2\varphi + v}{\tan^2 2\varphi + 1} \frac{\gamma^2}{4 \sin 2\varphi} \frac{\alpha \lambda_\beta - \beta \lambda_\alpha}{\lambda_\alpha^2 + \lambda_\beta^2}$$

qui, pour les grandes valeurs de  $\gamma$  ( $\gamma > 3$ ), se réduit, d'après (5), à

$$\frac{R_f}{R_c} = \text{mod} \frac{\tan^2 2\varphi + v}{\tan^2 2\varphi + 1} \frac{\gamma^2}{4 \sin \varphi (-\gamma \sin \varphi)}.$$

Pour  $2\varphi$  voisin de  $90^\circ$  ceci est à peu près indépendant de  $v$ .

Faisons l'hypothèse  $2\varphi = 80^\circ$ , la courbe théorique et les courbes expérimentales sont confondues pour les trois fils de  $0^{\text{mm}}, 59$ ,  $0^{\text{mm}}, 32$  et  $0^{\text{mm}}, 14$  entre les fréquences de 500 000 et 1200 000, où le fil s'échauffe plus que ne le veut la loi de lord Kelvin. Au delà il faut admettre, pour expliquer les faits, que  $2\varphi$  décroît rapidement pour atteindre une valeur à peu près constante aux environs de 3000 000. Pour cette fréquence et le fil de  $0^{\text{mm}}, 57$ , en supposant  $v = 0$ , on trouve  $2\varphi = 40^\circ$ ,  $\frac{f}{g} = 1,19$ .

Le fil de  $0^{\text{mm}}, 32$  donnerait alors un échauffement théorique de 2,2 au lieu de 2,5 mesuré expérimentalement. Le fil de  $0^{\text{mm}}, 14$  donnerait 1,1 au lieu de 1,3 mesuré. Toutes les autres hypothèses sur  $v$  et  $\varphi$  donneraient des écarts plus grands. Peut-être les formules approchées employées comportent-elles pour les valeurs faibles de  $\gamma$  des erreurs de cet ordre, peut-être y a-t-il un phénomène non encore étudié, qui se passe à la surface des fils et la chauffe d'autant plus que la fréquence est plus élevée. L'amortissement des courants n'introduirait que des termes de l'ordre du millièrne.

Définissons  $n^2$  par  $k = \frac{n^2}{v^2}$ ,  $v$  étant la vitesse de la lumière; et posons  $\tau = \alpha \cdot 10^{-9}$ .

Pour  $\frac{1}{\tau}$  variant de 500 000 à 1200 000 :  $n^2 = \alpha \cdot 2,7 \cdot 10^{11}$ .

Pour 3000 000  $n^2 = \alpha \cdot 10^{12}$ .

La variation de  $n^2$  pour les fréquences plus élevées étant faible.

D'autres hypothèses sur  $k$  et  $v$  peuvent peut-être rendre compte des faits, mais je crois pouvoir tirer, de ce qui précède, cette conclusion :

Le cuivre possède pour les fréquences aux environs de 1000000 un pouvoir inducteur spécifique de l'ordre de  $10^{11}$ . Au delà de la fréquence de 3000000,  $n^2$  décroît à peu près proportionnellement à  $\tau$ .

Pour les fréquences plus basses, l'expérience manquant, on ne peut rien dire.

ELECTRICITÉ. — *Sur les phénomènes de l'arc chantant.*

Note de M. A. BLONDEL, présentée par M. Mascart <sup>(1)</sup>.

J'ai reconnu, par l'analyse d'un grand nombre de courbes oscillographiques <sup>(2)</sup>, qu'avec des électrodes en charbon homogène on peut obtenir des types extrêmes très différents d'arcs chantants, l'un continu, l'autre discontinu, dont les courbes sont bien caractérisées respectivement par les clichés n<sup>os</sup> 52 et 21 ci-joints, obtenus tous les deux avec la tension d'alimentation ordinaire voisine de 120 volts et une faible self-induction dans le circuit d'oscillation.

*Le premier type*, figure n<sup>o</sup> 52, auquel correspond un son *musical* assez pur, se présente seulement si l'écart entre les charbons est plutôt fort et au moins de l'ordre de celui d'un bon arc industriel (3<sup>mm</sup>, 5 à 4<sup>mm</sup> ou davantage) et le plus facilement quand le circuit d'alimentation ABDF ne contient qu'une résistance morte ou faiblement inductive et que le courant n'est pas trop voisin du courant limite de stabilité.

*Le deuxième type*, figure n<sup>o</sup> 21, auquel correspond un son plus *strident* ou *sifflant*, s'obtient quand l'arc est court par rapport au voltage employé (par exemple, 0<sup>mm</sup>, 5 à 1<sup>mm</sup>, 5 à la tension de 110, 120 volts), et surtout facilement quand on ajoute de la self-induction dans le circuit d'alimentation. Mais on obtient, même sans la self-induction, des courbes analogues (courbes 40 et 41), si les autres conditions sont remplies. Le phénomène se ramène d'ailleurs au cas de la décharge fractionnée découvert autrefois par Gauguin, en supprimant dans le montage précédent la self-induction  $l$  du circuit dérivé.

<sup>(1)</sup> Note présentée à la séance du 13 juin 1905.

<sup>(2)</sup> J'ai fait construire dans ce but, en 1902, par MM. Dobkevitch et Nagel, un oscillographe triple bifilaire (d'après le principe que j'ai exposé à l'Académie, en mars 1893). J'ai été assisté pour l'exécution des expériences (effectuées de janvier à avril 1905), par MM. Boutin et Bethenod, ingénieurs électriciens, qui m'ont prêté le concours le plus efficace.



Fig. 1.

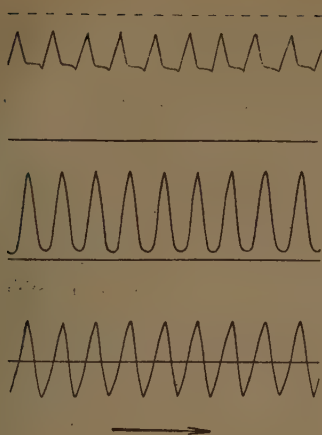


Fig. 2.

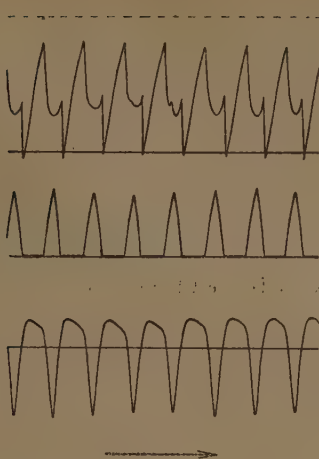


Fig. 1. — Cliché oscillographique n° 52 : écart, 4<sup>mm</sup>; intensité moyenne du courant d'alimentation (126 volts), 3,2 ampères (self, L = 0); C = 16 microfarads et  $l = 0,00345$  henry; fréquence mesurée, 550. — Courbe supérieure : tension entre les bornes de l'arc (échelle 0<sup>mm</sup>, 17 par volt, horizontale supérieure représentant la tension de la source). — Courbe intermédiaire : courant dans l'arc (échelle 3<sup>mm</sup> par ampère). — Courbe inférieure : courant du condensateur (échelle 3<sup>mm</sup> par ampère).

Fig. 2. — Cliché oscillographique n° 21 : écart,  $1^{mm},3$ ; intensité moyenne, 1,4 ampère ( $L = 0,290$ )  
 $C = 16$  microfarads et  $l = 0,0034$  henry; fréquence mesurée, 457.

Fig. 3.

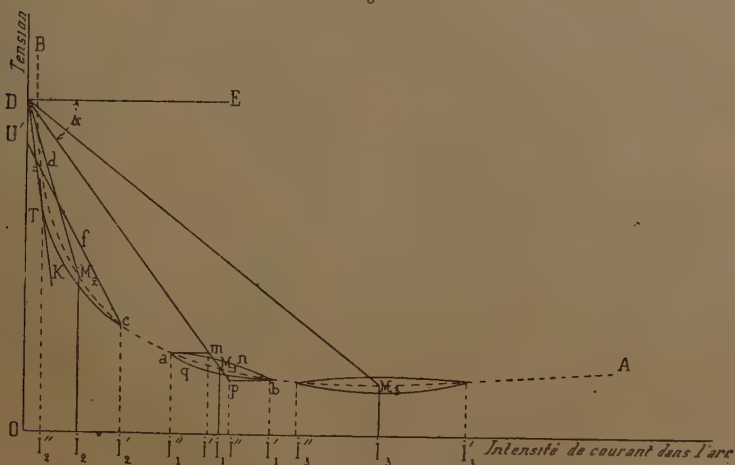


Fig. 3. — Schéma expliquant les phénomènes.

Ces phénomènes peuvent s'expliquer aisément par les propriétés de l'arc entre charbons homogènes, au point de vue de la stabilité. Soit  $BcA$  la courbe théorique de stabilité d'un arc (loi de variation de la différence de potentiel) quand on diminue son courant en augmentant la résistance d'alimentation au delà de la valeur normale (correspondant à la droite d'alimentation  $DM_1$ ). Par suite du phénomène bien connu (voir M<sup>me</sup> H. Ayrton, *The Electric arc*) des retards de régime dus à l'échauffement et au refroidissement des électrodes, quand on fait varier l'intensité entre deux limites  $I'_1$  et  $I''_1$ , le point de régime  $M_1$  décrit, non pas à proprement parler une petite droite, mais un petit cycle  $anbqa$ . Une semblable variation n'est pas possible sans condensateur, car la variation de courant d'alimentation correspondant aux deux tensions extrêmes et obtenue en menant les deux horizontales  $am$ ,  $bp$  jusqu'à leur rencontre avec la droite  $DM_1$  est limitée entre les deux abscisses  $I'I''$ . Pour que l'oscillation soit possible, il faut donc que le courant échangé entre l'arc et le condensateur comble la différence entre  $\overline{I'_1 I'_1}$  et  $\overline{I''_1 I''_1}$ ; l'expérience du régime du premier type, l'arc musical, correspond précisément à ce cas.

Le courant d'alimentation peut même subir une oscillation encore bien plus faible; quand le circuit d'alimentation est un peu inductif, une partie du courant d'alimentation sert à compenser les pertes d'énergie par effet Joule ou autre dans le circuit oscillant, grâce au fait que la branche de charge  $anb$  du cycle est au-dessus de la branche de décharge  $bqa$ ; le condensateur reçoit ainsi plus d'énergie qu'il n'a à en restituer. L'amplitude de l'oscillation  $ab$  s'établit d'elle-même, de façon que l'aire de la boucle égale l'énergie perdue dans le circuit d'oscillation. L'ionisation des gaz chauds quand l'écart est grand empêche d'ailleurs les extinctions brusques, de même que dans l'arc alternatif.

Le second type (régime sifflant) correspond au cas où le régime moyen,  $M_2$ , par exemple, devient voisin de la limite de stabilité. Soit  $cKT$  la partie de cycle décrite pendant que l'intensité diminue à partir d'un maximum  $I'_2$ ; au point de tangence  $T$  de la droite  $DT$  qui limite la stabilité, l'arc s'éteint et le voltage remonte jusqu'à ce qu'il atteigne une certaine tension  $U'$  (par exemple) nécessaire pour le rallumage et qui varie suivant l'écart, les charbons, la durée du refroidissement, etc.; le cycle se rétablit alors par un parcours descendant  $d/c$ , et ainsi de suite. Ainsi s'expliquent les discontinuités de l'arc sifflant. Plus la force électromotrice d'alimentation  $E$  est élevée, plus ce régime est facile à maintenir, même avec une intensité plus faible de courant, parce que le rallumage se fait plus facilement par l'ionisation de la cathode. La même figure montre que si l'on augmente le courant à l'excès et, par exemple, au régime  $M_3$ , comme la courbe de stabilité tend à devenir horizontale, voire même à remonter (sauf dans le cas plus complexe de sifflement par excès de densité de courant), il n'est alors plus possible d'obtenir la charge du condensateur pendant une diminution du courant dans l'arc et par conséquent l'arc cesse de chanter, ce qui est bien conforme à l'expérience.



PHYSIQUE. — *Appareil et méthode de mesure des coefficients d'aimantation.*

Note de M. **GEORGES MESLIN**, présentée par M. Mascart.

L'appareil que j'emploie pour la mesure des coefficients d'aimantation est constitué par l'association d'une balance de torsion et d'un électro-aimant; mais ce qui caractérise la méthode, c'est que, d'une part, les deux bobines, munies de pièces polaires convenables, ne sont jamais excitées simultanément, mais toujours l'une après l'autre et tout spécialement pour fixer la position du corps en expérience; d'autre part, une étude méthodique du champ permet de connaître l'action exercée en chaque point sans qu'il soit nécessaire d'équilibrer cette action par une torsion convenable pour ramener le corps à sa position initiale; on évite ainsi d'intervenir en déplaçant le limbe gradué dont les balances de torsion sont munies généralement à la partie supérieure; en dehors de ce fait que le tambour en question ne permet pas d'évaluer les angles d'une façon très précise, on produit toujours, en le déplaçant, un ébranlement nuisible à l'exactitude des mesures.

Il est évidemment beaucoup plus précis de mesurer la torsion par la déviation elle-même, qu'on observe par un procédé amplificateur, mais cette méthode ne peut être utilisée que si l'on connaît l'action exercée aux différents points du champ où le corps s'arrêtera, car cette action est variable en raison de la non-uniformité du champ qui est précisément la cause du phénomène observé. L'étude de cette action, qui est une fonction du champ, m'a amené à reconnaître l'existence d'une région où sa variation linéaire simplifie très heureusement les mesures et permet une comparaison rapide des coefficients d'aimantation.

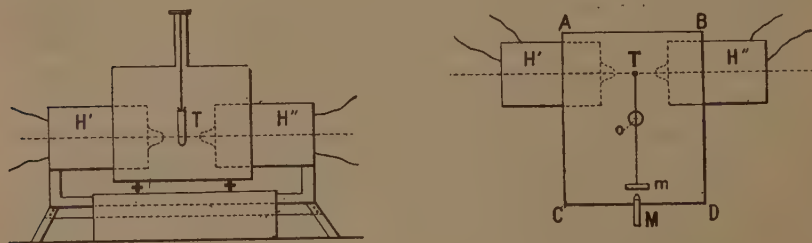
C'est d'ailleurs en cherchant à supprimer toute cause d'ébranlement que j'ai été amené à modifier le dispositif de MM. Curie et Chéneveau; dans l'appareil imaginé par ces physiciens, on observe l'action successivement exercée dans un sens, puis dans un autre, par le champ magnétique d'un aimant en fer à cheval qu'on transporte en faisant balayer par les lignes de force l'espace où se trouve le corps étudié; ces lignes de force sont perpendiculaires au déplacement de l'aimant et la partie non uniforme du champ exerce une action généralement perpendiculaire au champ; l'aimant est entraîné par une glissière actionnée par une manivelle sur laquelle l'opérateur agit pendant qu'il observe le déplacement du corps à l'aide d'un microscope et d'un micromètre; quelle que soit la régularité de ce mouve-

ment, il est bien difficile de le réaliser sans produire de légers ébranlements qui varient à chaque demi-tour de la manivelle dont la vitesse doit d'ailleurs changer avec l'amortissement obtenu pour la partie mobile ; d'autre part, le transport de l'aimant d'une côté à l'autre de l'appareil entraîne une dissymétrie qui limite la précision des mesures.

Pour éviter ces inconvénients, j'ai voulu réaliser la production du champ sans mouvement appréciable à l'aide d'un interrupteur indépendant de l'appareil, en créant d'ailleurs un champ non uniforme dont la décroissance soit assez rapide pour entraîner une action énergique, puisque la partie uniforme n'est pas directement utilisée.

Ainsi donc, tandis que dans l'appareil de MM. Curie et Chéneveau l'action efficace est perpendiculaire au champ et peut être représentée par  $kmHy \frac{dHy}{dx}$ , dans le dispositif que j'ai utilisé la force effective est dirigée *comme le champ* et a pour valeur  $kmHy \frac{dHy}{dy}$  ou  $kmH \frac{dH}{dy}$  dans la partie axiale. Pour obtenir ce résultat, l'appareil était constitué de la façon suivante (*fig. 1*) : ABCD représente la cage vitrée d'une

Fig. 1.



balance de torsion dont le fil projeté en O porte une longue aiguille soutenant à l'une de ses extrémités un micromètre  $m$  visé par un microscope M et à l'autre extrémité un tube T contenant le corps que l'on étudie ; les vitres de la cage sont percées d'ouvertures circulaires qui laissent pénétrer les bobines  $H'$  et  $H''$  munies de pièces polaires convenables entre lesquelles se trouve la partie inférieure du tube T ; un commutateur permet d'envoyer le courant dans l'une ou l'autre des bobines. Si le corps placé dans la partie médiane est diamagnétique, il est alors repoussé par la bobine excitée et vient prendre aussitôt, grâce à un amortissement convenable, une position d'équilibre qu'on observe au microscope ; le déplacement est d'ailleurs indépendant du sens du courant excitateur et un inverseur permet de se mettre en garde contre les effets du magnétisme rémanent.

La position initiale étant indiquée par la division  $n$  du micromètre, on excite successivement l'une et l'autre des deux bobines, les numéros visés deviennent  $n'$  dans le



premier cas et  $n''$  dans le second; posons

$$n - n' = \alpha' \quad \text{et} \quad n'' - n = \alpha''.$$

Pour que l'expérience sur un second corps donne des résultats qu'on puisse comparer aux précédents, il faudrait être certain de l'identité des positions finales pour les deux corps; nous verrons d'autre part qu'il suffit d'être fixé sur l'identité des positions initiales; c'est à quoi sert alors la seconde bobine; on remarque, en effet, que, si la division  $n$  correspondait rigoureusement au point médian des deux bobines, les deux déviations seraient exactement symétriques et  $\alpha'$  serait égal à  $\alpha''$ ; si  $\alpha'$  est supérieur à  $\alpha''$ , on sera ainsi averti que la position initiale du corps était plus rapprochée de  $H'$  que de  $H''$ : on tordra alors légèrement le tambour supérieur, mais cette torsion sera exercée *avant* l'opération et l'on procédera ainsi à des déterminations successives en prenant comme points de départ les différentes divisions du micromètre; pour chacune de ces positions, on déterminera la déviation produite par la bobine de gauche et celle provenant de la bobine de droite; on construira les deux courbes qui représentent ces actions en fonction de la division initiale du micromètre; ces deux courbes, l'une ascendante, l'autre descendante, se coupent en un point qui indique la position médiane initiale déterminée d'ailleurs par la symétrie de ces deux courbes.

J'indiquerai plus tard une propriété de ces courbes qui permet de les transformer simplement pour en déduire le coefficient d'aimantation.

CHIMIE MINÉRALE. — *Hydrolyse des solutions très concentrées de sulfate ferrique.* Note de M. A. RECOURA.

Je me propose de décrire dans cette Note des phénomènes assez curieux dont les solutions très concentrées de sulfate ferrique sont le siège. Dans une Note précédente (*Comptes rendus*, 19 juin 1905) j'ai montré qu'une dissolution concentrée de sulfate ferrique, obtenue en dissolvant le sulfate anhydre dans son poids d'eau, se dédouble complètement quand on la laisse en contact quelques jours avec l'acétone, en acide sulfurique, qui se dissout dans l'acétone, et en sulfate basique solide, blanc jaunâtre, soluble dans l'eau, qui a pour composition  $6[\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3]\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{Aq}$ .

Mais l'hydrolyse de cette dissolution et la formation du sulfate basique peuvent être constatées directement sans avoir recours à aucun artifice. On enferme cette dissolution très concentrée dans un flacon *bien bouché* et on l'abandonne à la température ordinaire. Au bout d'une dizaine de jours on voit apparaître au fond du flacon un dépôt solide blanc jaunâtre, qui s'accroît d'abord très lentement, puis avec une rapidité croissante, et qui, au bout de 1 mois environ, a envahi la totalité de la liqueur. On a alors

une bouillie claire homogène, qui est constituée par le mélange du corps solide pulvérulent et de la liqueur. Si l'on effectue alors la séparation, on constate que le corps solide n'est autre chose que le sulfate basique dont il vient d'être question et que la liqueur est une dissolution de sulfate ferrique renfermant un excès d'acide sulfurique. Dans une dissolution renfermée depuis 2 mois en flacon fermé on a trouvé que le liquide séparé du solide avait pour composition  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ,  $(3,33)\text{SO}^3$  et que 43 pour 100 du fer étaient à l'état de sulfate basique solide et 57 pour 100 à l'état de sulfate acide dissous.

*Ainsi donc une solution très concentrée de sulfate ferrique se dédouble spontanément dans un flacon fermé en sulfate basique solide (quoique soluble) de composition bien déterminée  $6[\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3]\text{Fe}^2\text{O}^3$ , Aq. et un sulfate acide dissous (ou mélange de sulfate neutre et d'acide libre). Mais ce dédoublement n'est pas instantané; il est en fonction du temps. La rapidité et la grandeur de ce dédoublement sont grandement influencées par différentes circonstances que je vais examiner.*

*Influence d'un germe.* — J'ai dit que lorsqu'on abandonne la solution concentrée de sulfate ferrique à elle-même, dans un flacon fermé, ce n'est qu'au bout d'une dizaine de jours qu'on voit apparaître les premiers germes du dépôt de sulfate basique. Mais si, après avoir fait la solution de sulfate, on lui ajoute aussitôt quelques germes de sulfate basique, ceux-ci deviennent un centre de développement, et le dépôt solide commence dès le premier jour et s'accroît de jour en jour. *Ainsi le contact du sulfate basique avec la liqueur provoque le dédoublement.* Mais néanmoins ce dédoublement se poursuit avec une grande lenteur, parce que, la liqueur étant sirupeuse, les échanges entre les différentes couches de liquide sont extrêmement lents. C'est ainsi que l'on peut constater que, alors qu'un abondant dépôt de sulfate basique s'est déjà produit, et que par suite la liqueur s'est enrichie notablement en acide sulfurique, la couche supérieure du liquide limpide a conservé sa composition première. Mais si, au lieu d'abandonner la liqueur au repos, on l'agite de temps en temps avec une baguette, de façon à maintenir le dépôt solide en suspension dans la liqueur sirupeuse, alors la formation du sulfate basique est grandement accélérée.

*Influence de la concentration de la dissolution.* — Les expériences que je viens de relater ont été faites avec des dissolutions renfermant poids égaux de sulfate anhydre et d'eau, c'est-à-dire ayant la composition  $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 22\text{H}^2\text{O}$ . *Avec des dissolutions plus concentrées le dédoublement est plus rapide et le dépôt de sulfate basique plus abondant.* Ainsi, si l'on fait une dissolution ayant la composition



cette solution, en vase fermé, commence à déposer du sulfate basique au bout de 24 heures, et 12 heures après elle est complètement prise, formant une masse spongieuse humide et molle. Dans ce cas il n'est pas possible de séparer mécaniquement le

liquide du solide, mais on y parvient en délayant la matière dans l'alcool absolu, dans lequel le sulfate basique est insoluble. On constate ainsi que 80 pour 100 du fer sont à l'état de sulfate basique solide, et 20 pour 100 à l'état liquide ayant la composition  $\text{Fe}^2\text{O}^3, (4,72)\text{SO}^3$ . On voit que la proportion de sulfate basique est beaucoup plus abondante, et de plus l'état d'équilibre entre le sulfate basique et la liqueur acide est atteint presque tout de suite. J'ai constaté qu'au bout de 4 mois il est le même qu'au bout de 6 jours. *Au contraire, avec des dissolutions plus étendues, le dépôt de sulfate basique est moins rapide et moins abondant, et il cesse complètement au-dessous d'une certaine concentration.* Ainsi une dissolution ayant la composition



ne donne lieu à aucun dépôt de sulfate basique, quel que soit le temps qu'on la conserve (2 ans).

*Influence de la température.* — C'est à la température de 20° environ que le dépôt de sulfate basique se produit le plus rapidement. Aux basses températures il est beaucoup plus lent. Ainsi la solution  $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 15\text{H}^2\text{O}$  qui, comme je l'ai dit, se prend en masse au bout de 36 heures à la température de 20°, ne commence à déposer du sulfate basique qu'au bout de 6 jours, à la température de 0°, et la transformation n'est terminée que le dixième jour.

*Conclusions.* — Toutes ces circonstances qui influent sur la formation du sulfate basique indiquent qu'on ne se trouve pas en présence d'un phénomène d'hydrolyse simple, mais qu'il y a en même temps une transformation moléculaire. On peut s'en rendre compte directement de la façon suivante. Au début, alors qu'il n'y a aucun dépôt de sulfate basique, le sulfate neutre est déjà hydrolysé, car, si l'on agite la solution pendant 1 minute avec de l'acétone et si l'on sépare immédiatement l'acétone de la solution (qui est restée limpide), on constate dans l'acétone la présence de beaucoup d'acide sulfurique (plus des  $\frac{2}{3}$  de la quantité correspondant à l'hydrolyse totale). Donc, dès le début, la solution de sulfate ferrique renferme une notable quantité d'acide libre, et par suite du sulfate basique en quantité correspondante. Si celui-ci ne se dépose qu'à la longue, c'est qu'il subit lentement une transformation moléculaire, qui le rend moins soluble. Cette transformation moléculaire est prouvée par le fait que, au début, la liqueur (qui, comme je viens de le montrer, est un mélange d'acide sulfurique libre et de sulfate basique dissous) est instantanément soluble dans l'alcool absolu, employé même en grand excès; tandis qu'au bout de 1 mois, quand la liqueur a déposé du sulfate basique, l'alcool ne dissout que la partie restée liquide et pas le sulfate basique. Celui-ci, qui, au début, était soluble dans l'alcool, y est donc devenu insoluble.

Les phénomènes que je viens de décrire permettent d'expliquer, comme



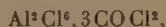
je le montrerai, ce qui se passe quand on évapore les solutions de sulfate ferrique dans le but de préparer le sulfate ferrique hydraté.

CHIMIE MINÉRALE. — *Combinaisons du chlorure d'aluminium avec l'oxychlorure de carbone.* Note de M. E. BAUD.

Lorsqu'on liquéfie de l'oxychlorure de carbone sur du chlorure d'aluminium anhydre, ce sel se dissout entièrement et si on laisse alors se dégager, à la température ordinaire, l'excès de gaz liquéfié, il reste un produit liquide incolore se solidifiant à  $-2^{\circ}$  et ayant pour composition

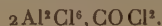


Ce corps a une tension de dissociation égale à 760<sup>mm</sup> de mercure à  $+30^{\circ}$ .  
Il abandonne  $2\text{COCl}^2$  et il reste un deuxième composé liquide



se solidifiant à  $+9^{\circ}$ .

Celui-ci se dissocie à son tour à  $+55^{\circ}$  en donnant un produit solide cristallisé en aiguilles soyeuses réunies en houppes et répondant à la formule



Ce dernier corps ne se dissocie qu'à  $+150^{\circ}$ .

Ces trois composés se dissolvent dans l'eau en donnant une solution de chlorure d'aluminium tandis qu'une partie du gaz se dégage.

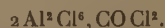
C'est pourquoi la dissolution en vue de l'analyse a dû être faite dans une liqueur étendue de potasse.

On peut encore obtenir les deux dernières combinaisons par distillation du chlorure d'aluminium dans un courant d'oxychlorure de carbone parfaitement sec.

Dans les parties froides de l'appareil on obtient le dérivé liquide



et dans les parties plus chaudes des cristaux du corps



L'oxyde de carbone ne se combine pas au chlorure d'aluminium par simple addition. Mais, si l'on dirige dans un tube chauffé au rouge un mélange de vapeur de chlorure d'aluminium et d'oxyde de carbone, ce dernier est réduit partiellement avec formation de charbon, d'alumine et de chlore.

Le chlore forme, avec l'oxyde de carbone en excès, de l'oxychlorure qui

s'unit au chlorure d'aluminium et l'on obtient une petite quantité des deux derniers composés que je viens de décrire.

Ceux-ci existent dans le chlorure d'aluminium du commerce, où ils proviennent de l'oxyde de carbone qui se forme dans la préparation.

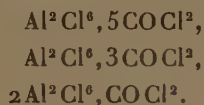
Lorsqu'on sublime ce chlorure d'aluminium impur, la combinaison oxychlorocarbonique se dissocie, puis se reforme dans les parties froides.

Il en est encore de même si l'on fait la sublimation sur de l'aluminium en poudre, car l'oxychlorure de carbone se dégage à une température trop basse pour être décomposé par l'aluminium.

Pour avoir du chlorure d'aluminium pur, le mieux est de faire une sorte de sublimation fractionnée en entraînant par un courant d'azote ou d'hydrogène, dans un long tube à analyse, les vapeurs du chlorure à purifier.

Les impuretés telles que les combinaisons oxychlorocarboniques se condenseront les premières, tandis que le chlorure d'aluminium pur sera constitué par les parties les plus volatiles.

En résumé, j'ai montré l'existence de trois nouvelles combinaisons :



La seconde correspond au carbonate neutre  $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{CO}^2$  qui n'a pas été isolé.

La dernière se trouve dans le chlorure d'aluminium du commerce.

Enfin, la solution de chlorure d'aluminium dans l'oxychlorure de carbone liquide pourra peut-être permettre de réaliser des synthèses qui n'étaient pas possibles avec le chlorure d'aluminium solide.

CHIMIE MINÉRALE. — *Constitution et propriétés des aciers à l'étain, des aciers au titane et des aciers au cobalt.* Note de M. LÉON GUILLET, présentée par M. Ditte.

Nous avons étudié la constitution et les propriétés des aciers à l'étain, des aciers au titane et des aciers au cobalt, suivant la méthode que nous avons adoptée pour nos recherches sur les aciers spéciaux.

*Aciers à l'étain.* — De 0 à 5 pour 100 d'étain, on trouve la même constitution que pour les aciers au carbone ordinaire. A 5 pour 100 une attaque un peu prolongée montre autour de la perlite des taches blanches semblables à celles que l'on trouve

dans certains aciers au silicium. A 10 pour 100 d'étain, les taches blanches sont plus importantes; mais on n'a pas trace de graphite. Tout le carbone est à l'état de carbure de fer.

En résumé, l'étain commence par entrer en solution dans le fer et se sépare sous forme d'un composé défini, lorsqu'il y a saturation; le carbone est toujours à l'état de carbure de fer, du moins pour une teneur ne dépassant pas 10 pour 100 d'étain. Les aciers à l'étain ne sont plus susceptibles d'être laminés dès que la teneur en étain dépasse 1 pour 100; ils sont alors extrêmement durs et fragiles. Le recuit a même influence sur ces aciers que sur les aciers ordinaires; dans aucun cas nous n'avons eu à noter la précipitation du carbone à l'état de graphite. La trempe ne produit de la martensite que là où préexistait la perlite, il semble donc que la solution fer-stannure de fer ne dissout pas le carbone.

*Aciers au titane.* — Nous avons étudié des aciers au titane contenant jusqu'à 9 pour 100 de ce métal; les uns renfermaient peu de carbone, et les autres environ 0,700; dans tous les cas nous avons trouvé à ces aciers même constitution qu'aux aciers ordinaires; la micrographie paraît donc indiquer que le titane entré en solution dans le fer.

Les essais mécaniques ne montrent aucune amélioration très sensible des qualités de l'acier; toutefois, dans les aciers à haute teneur en carbone, on note une charge de rupture plus élevée que pour les aciers ordinaires; il semble d'ailleurs que la ferrite de ces aciers est beaucoup plus dure que celle des aciers au carbone ordinaire, comme si tout le titane s'y était concentré; c'est ainsi que nous avons obtenu les résultats suivants :

Composition.		Propriétés mécaniques.					
C.	Ti.	R.	E.	A <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	Σ.	Choc.	Dureté.
0,122	0,415	40,7	33,9	20	68,4	25	99
0,137	1,39	48,2	36,1	19	62,1	25	101
0,139	2,57	45,2	34,6	17,5	68,4	29	90
0,760	0,325	94,1	54,9	7,5	19,0	3	207
0,611	2,57	90,4	58,8	10,5	34,7	3	212
0,635	4,63	89,8	57,8	9,5	34,2	4	212
0,650	8,71	117,5	62,5	8,5	39,7	5	248

Le recuit agit sur ces aciers comme sur les aciers ordinaires; la trempe modifie ces aciers comme des aciers au carbone, en présentant cependant une différence dans les propriétés mécaniques plus sensible que dans les aciers au carbone ordinaires.

En résumé, l'étude micrographique, aussi bien que l'étude des propriétés mécaniques des aciers au titane, montre que ce métal a une influence très faible sur les propriétés des aciers et que ces alliages ne présentent aucun intérêt industriel.

*Aciers au cobalt.* — Nous avons étudié des aciers renfermant jusqu'à 60 pour 100 de cobalt, tous ces échantillons sans exception sont perlitiques, le cobalt n'amène aucune transformation dans la microstructure des alliages fer-carbone. Les propriétés mécaniques sont d'ailleurs très peu modifiées, toutefois la charge de rupture et les limites élastiques croissent lentement tandis que les allongements et les strictionnements se



modifient en sens contraire. Les aciers au cobalt ne présentent donc aucun intérêt industriel, ils ne rappellent en rien les aciers au nickel.

*En résumé*, les recherches que nous avons faites sur les aciers à l'étain, au titane et au cobalt montrent que ces métaux entrent en solution dans le fer et que le carbone de ces aciers est, du moins dans la limite de nos expériences, à l'état de carbure de fer. Les propriétés mécaniques de ces aciers n'en font prévoir aucune utilisation industrielle; elles montrent clairement la différence très nette qui existe entre les aciers à l'étain, au titane et les aciers au silicium d'une part et les aciers au nickel et au cobalt d'autre part.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation des aldioximes*. Note de M. A. MAILHE, présentée par M. H. Moissan.

L'hydrogénation des oximes, que l'on réalise habituellement par l'amalgame de sodium, peut se faire très aisément par la méthode de MM. Sabatier et Senderens, à l'aide du nickel divisé et de l'hydrogène. En opérant à une température comprise entre 180° et 220°, on obtient tout d'abord production d'une *amine primaire* de même richesse carbonée que l'oxime, formée selon la réaction



Mais à la température de la réaction, le nickel exerce un *dédoublément* de l'amine primaire, semblable à celui que MM. Sabatier et Senderens ont signalé dans l'hydrogénation des nitriles et de l'aniline. Il y a formation de gaz ammoniac et d'amine secondaire selon la formule



Dans certains cas, il y a même formation d'une très petite quantité d'amine tertiaire  $\left( \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \text{ > } CH \right)^3 N$ .

En réglant convenablement l'arrivée de l'oxime et de l'hydrogène toujours employé en excès, on obtient la transformation totale de l'oxime en un mélange d'amines très faciles à condenser.

Le cuivre divisé peut réaliser aussi l'hydrogénation des oximes et conduit également à la formation d'amines primaire et secondaire.

*Ethanaldoxime.* — Lorsqu'on entraîne par un courant d'hydrogène des vapeurs d'acétaldoxime sur du nickel divisé provenant de la réduction de son oxyde et porté à une température comprise entre 150° et 200°, on obtient un abondant dégagement de gaz primaire ammoniac, et un liquide où l'on peut mettre en évidence la présence d'une amine par la réaction de la carbylamine. Ce liquide, soumis au fractionnement, a permis d'isoler en quantité notable la diéthylamine brûlant à 57°, et une faible dose de triéthylamine distillant entre 88° et 91°.

Le produit dominant dans cette hydrogénation est la diéthylamine, ce qu'on peut expliquer facilement par la très grande volatilité de l'éthylamine qui échappe en grande partie à la condensation.

*Oënanthaldoxime.* — L'ënanthaldoxime ou oxime de l'aldéhyde heptylique fond à 50° et bout à 195°. Elle subit aisément l'hydrogénation vers 210°-220°. Le liquide condensé laisse par fractionnement : 13 parties d'amine primaire, 6 parties d'amine secondaire, 1 partie d'amine tertiaire.

L'amine primaire  $C^7H^{15}NH^2$  ou amino-heptane, obtenue précédemment par Goldschmidt en hydrogénant l'ënanthaldoxime à l'aide de l'amalgame de sodium, est un liquide incolore, d'odeur désagréable, bouillant à 153°. Elle donne par action de l'isocyanate de phényle la phénylheptylurée.



qui cristallise en aiguilles prismatiques fondant à 63°.

L'amine secondaire  $(C^7H^{15})^2NH$  ou diheptylamine n'avait jamais été décrite. C'est un liquide incolore qui bout à 271° sous 750<sup>mm</sup>, peu soluble dans l'eau, bleuissant fortement le tournesol et donnant un carbonate et un chlorhydrate cristallisés très déliquescents. Mis dans la glace, il se prend en une masse solide qui, essorée à la trompe, laisse des aiguilles incolores fondant à 30°.

L'amine tertiaire  $(C^7H^{15})^3N$ , qui bout vers 330° sous 762<sup>mm</sup>, a été obtenue en trop petite quantité pour qu'il soit permis d'en déterminer les constantes physiques.

*Benzaldoxime.* — L'hydrogénation régulière de la benzaldoxime est impossible à réaliser, puisque ce corps se décompose par distillation en acide benzoïque et benzamide. Néanmoins, lorsqu'on dirige, en même temps que de l'hydrogène, les vapeurs obtenues en chauffant de la benzaldoxime dans une nacelle placée à l'une des extrémités d'un tube contenant du cuivre divisé, sur ce cuivre chauffé à 220-230°, on recueille un liquide qui fournit par le fractionnement : 6 parties d'aldéhyde benzoïque, 2 parties de benzylamine, 1 partie et demie de dibenzylamine et 1 demi-partie de tribenzylamine. — Le nickel dans les mêmes conditions n'a produit que du toluène.

Il semble donc qu'une partie de la benzaldoxime ait échappé à la décomposition par l'ébullition et ait subi l'hydrogénation régulière par le cuivre à la manière des aldoximes. En réalité la réaction est plus complexe. Lorsqu'on dirige des vapeurs de benzaldoxime sur du cuivre chauffé vers 220°, elles se dédoublent en un mélange d'aldéhyde benzoïque, d'un peu d'acide benzoïque, d'eau et de benzonitrile. Le nickel produit un résultat analogue. En présence du cuivre le benzonitrile s'hydrogène et se transforme en un mélange d'amines (les trois benzylamines), et l'aldéhyde benzoïque

n'est pas modifié. En présence du nickel à 200°-210°, le benzonitrile et l'essence d'amandes amères sont transformés en toluène.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la bromuration de la paraldéhyde.*

Note de M. P. FREUNDLER, présentée par M. H. Moissan.

L'action du brome sur la paraldéhyde a été étudiée dans diverses conditions par M. Pinner <sup>(1)</sup>. Cet auteur n'a isolé de produits définis qu'en opérant en présence d'éther acétique.

Mes recherches sur le bromacétal <sup>(2)</sup> m'ont conduit à reprendre cette question, et je suis arrivé à un tout autre résultat que M. Pinner en modifiant quelque peu sa méthode.

En effet, la bromuration de la paraldéhyde s'effectue mal à la température ordinaire, et elle est accompagnée d'une crotonisation plus ou moins complète. Si l'on a soin, au contraire, d'opérer entre — 5° et 0°, la réaction se poursuit normalement, surtout à la lumière, et l'on obtient de l'aldéhyde bromacétique que je décrirai plus tard et dont j'ai indiqué (*loc. cit.*) la transformation en acétal.

Cette méthode ne permet pas de préparer l'aldéhyde dibromacétique, car un excès de brome ne réagit pas sensiblement à froid. Mais si, après avoir ajouté une deuxième molécule de brome, on laisse la masse se réchauffer spontanément et si on la projette ensuite sur un mélange de glace et de carbonate de soude, on obtient en abondance (75 pour 100 de la théorie), un précipité cristallin, blanc, répondant à la formule  $C^4H^4Br^4O$ . Les autres produits de la réaction sont constitués essentiellement par de l'aldéhyde bromacétique, avec très peu de bromoforme et de bromal.

Ce composé  $C^4Br^4H^4O$  peut être purifié facilement par cristallisation dans l'éther ou dans l'acétone ou par distillation dans le vide; il est insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des liquides organiques et distille à 145°-147° sous 13<sup>mm</sup>. La vapeur d'eau l'entraîne assez facilement. Il se présente généralement sous la forme de gros prismes fusibles à 63°-64°.

Le mode de formation de cette substance ne permet pas de lui attribuer d'autre formule que celle d'une *aldéhyde tétrabromobutyrique*,

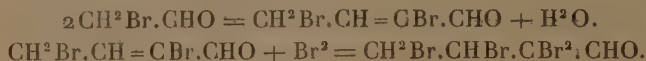


(<sup>1</sup>) *Ann. Chem.*, t. CLXXIX, p. 67.

(<sup>2</sup>) FREUNDLER et LEDRU, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 794.



j'ai pu, en effet, la reproduire en petite quantité en crotonisant l'aldéhyde bromacétique par l'acide sulfurique concentré et en fixant ensuite du brome sur l'aldéhyde dibromocrotonique brute ainsi obtenue :



Cette constitution s'accorde d'ailleurs avec certaines propriétés du corps; en revanche, ce dernier ne présente aucune des réactions que l'on est habitué à rencontrer chez les aldéhydes.

Ainsi, l'aldéhyde tétrabromobutyrique ne forme ni hydrate, ni sémicarbazone, ni bisulfite; elle n'est sensiblement pas attaquée par le perbromure de phosphore à 100°, ni par les alcalis aqueux concentrés (33 pour 100) en présence desquels on peut l'entraîner sans décomposition notable.

En revanche, il suffit de chauffer le composé en question pendant quelques minutes avec de l'alcool pour le décomposer complètement en bromure d'éthyle, aldéhyde bromacétique, bromacétal et très probablement en bromacétate d'éthyle. D'autre part, l'acide nitrique fumant (mais non l'acide ordinaire) l'oxyde énergiquement à froid, en donnant de l'acide bromacétique et de l'acide bromhydrique, mais pas d'acide oxalique. Le magnésium se dissout dans une solution étherée de l'aldéhyde tétrabromée; après traitement par l'eau, on obtient une résine blanchée ainsi qu'un peu d'aldéhyde butyrique normale. L'action de la poudre de zinc et de l'eau bouillante fournit de l'aldéhyde crotonique. Enfin, lorsqu'on chauffe dans le vide un mélange intime d'aldéhyde et de soude pulvérisée en grand excès, il distille en quantité théorique un mélange de bromures éthyléniques et acétyléniques, malheureusement très oxydables, parmi lesquels un composé possédant toutes les propriétés du bromure de propargyle bromé  $\text{CH}^2\text{Br}.\text{C}\equiv\text{CBr}$  de M. Lespieau <sup>(1)</sup>. Dans le résidu solide qui est à peine coloré, j'ai pu déceler une petite quantité d'acide formique. Cette dernière réaction rapproche un peu le produit en question du bromal.

En résumé, la bromuration de la paraldéhyde à basse température fournit de l'aldéhyde bromacétique; celle-ci se crotonise au-dessus de 0° en présence d'acide bromhydrique, mais cette crotonisation est limitée. En présence d'un excès de brome, l'aldéhyde dibromocrotonique se transforme en aldéhyde tétrabromobutyrique, corps inerte et très stable, mais dont la chaîne se disloque aussitôt qu'on lui enlève de l'acide bromhydrique. Le complexe  $\text{CH}^2\text{Br}.\text{CBr} = \text{CBr}.\text{CHO}$  serait donc instable.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. XI, p. 269.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouvelles  $\beta$ -cétoaldéhydes*. Note de MM. F. COUTURIER et G. VIGNON, présentée par M. A. Haller.

On sait, par les travaux de Claisen, que le formiate d'éthyle et les acétones  $R - CO - CH^3$  réagissent en présence de l'éthylate de sodium pour donner les  $\beta$ -cétoaldéhydes,  $R - CO - CH = CHO$ , dont la forme stable est celle d'acétones-alcools non saturés.

Les  $\beta$ -cétoaldéhydes à chaîne linéaire donnent des composés métalliques très bien cristallisés, mais présentent une grande instabilité lorsqu'on cherche à les isoler, et se polymérisent spontanément en donnant un dérivé trisubstitué de la benzène.

Claisen et Meyerowitz ont appliqué la même réaction aux acétones de formule  $R - CO - CH^2 - R'$ , et ont obtenu dans ce cas des cétoaldéhydes tout à fait stables, pouvant parfois se distiller sans décomposition, et répondant à la formule  $R - CO - C = CHO$  ; ce sont des composés à chaîne



arborescente dans lesquels l'atome d'hydrogène compris entre le groupement cétonique et le groupement alcoolique terminal est remplacé par un radical hydrocarboné quelconque.

Nous nous sommes proposé de rechercher si les substitutions dans le radical hydrocarboné  $R$  des cétones de forme  $R - CO - CH^3$ , qui aboutissent à des formes arborescentes différentes de celles indiquées ci-dessus, pouvaient avoir une influence sur la stabilité des cétoaldéhydes.

Nous avons employé, pour l'obtention des nouvelles cétoaldéhydes, la méthode de Claisen, modifiée par l'emploi du sodium métallique sur un mélange d'éther formique et des cétones choisies. Le sel de sodium de la cétoaldéhyde formée, dissous dans l'eau glacée, acidulé par l'acide acétique et traité par de l'acétate de cuivre soigneusement privé d'acétate basique, a donné le sel de cuivre de la cétoaldéhyde qui a été purifié par lavage à l'éther de pétrole et cristallisation dans l'éther.

Nous avons ainsi obtenu les corps suivants :

I. *Diéthylacétylaldéhyde* :  $\begin{array}{c} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array} > CH - CO - CH = CHO$ . — Cette cétoaldé-

hyde a été préparée par condensation de la diéthylméthylcétone et de l'éther formique.

Son sel de cuivre  $(C^6H^{12}O^2)^2 Cu$  se présente sous la forme de très gros cristaux d'un bleu noir très foncé, solubles dans l'éther, et fondant à  $68^\circ$ .

Celui-ci, traité par l'acide sulfurique à 20 pour 100, se décompose avec mise en liberté de la cétoaldéhyde qui distille à 60°-62° sous 13<sup>mm</sup>, et à 173°-174° à la pression ordinaire sans aucune décomposition.

La diéthylacétylaldéhyde donne une semicarbazone qui, purifiée par lavage à la benzine et cristallisation dans l'alcool méthylique absolu, se présente en fines aiguilles blanches, fusibles à 162°.

II. *Triméthylacétylaldéhyde*  $(CH^3)_3C-CO-CH=CHOH$  préparée par condensation de la pinacolone avec l'éther formique; son sel de cuivre  $(C^7H^{11}O^2)^2Cu$  cristallise en belles tables bleu foncé, fusibles à 125-126°, solubles dans l'éther et l'alcool. Celui-ci, décomposé par l'acide sulfurique à 20 pour 100, donne un liquide incolore, à réaction fortement acide, à odeur piquante, bouillant à 53°-54° sous 13<sup>mm</sup> et distillant à 148° sous la pression ordinaire sans décomposition. La triméthylacétylaldéhyde libre ainsi formée réduit la liqueur de Fehling, réduit le nitrate d'argent et donne avec le perchlorure de fer une belle coloration rouge sang.

La semicarbazone est cristallisée en aiguilles blanches fusibles à 166°.

III. *Isovalérylaldéhyde*  $\begin{matrix} CH^3 \\ \diagup \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CH^2-CO-CH=CHOH$  préparée par condensation de la méthylisobutylcétone et de l'éther formique; son sel de cuivre  $(C^7H^{11}O^2)^2Cu$  cristallise en aiguilles bleues, fusibles à 142°-143°, solubles dans l'éther.

La décomposition de ce dernier par  $SO^4H^2$  a permis d'isoler la cétoaldéhyde et de la distiller dans le vide; elle bout à 51°-53° sous 13<sup>mm</sup>, mais se décompose si on la distille sous la pression ordinaire: de plus, elle jaunit assez rapidement et au bout de quelques jours il se sépare du liquide des gouttelettes d'eau décelant une altération avec formation probable d'une tricétone par élimination de 3<sup>mol</sup> d'eau.

IV. *Isobutylacétylaldéhyde*  $\begin{matrix} CH^3 \\ \diagup \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CH^2-CH^2-CO-CH=CHOH$  préparée avec la méthylisoamylcétone dans les conditions précédemment indiquées. Son sel de cuivre  $(C^8H^{13}O^2)^2Cu$  fond à 120°; sa décomposition par l'acide sulfurique donne un liquide fortement coloré en rouge, se polymérisant déjà sous l'influence du chlorure de calcium et se décomposant en grande partie à la distillation dans le vide: il passe seulement quelques gouttes de liquide incolore, bouillant à 67°-70°, paraissant être la cétoaldéhyde libre.

Il résulte de nos recherches que la stabilité des  $\beta$ -cétoaldéhydes n'est pas nécessairement liée à la forme arborescente indiquée par Claisen et Meyerowitz, et que l'on peut obtenir des cétoaldéhydes stables de la forme  $R-CO-CH=CHOH$ , à la condition que le radical hydrocarboné R soit lui-même à chaîne arborescente.

Si, d'autre part, nous comparons les diverses cétoaldéhydes obtenues, au point de vue de leur stabilité, nous constatons que ces corps paraissent d'autant plus stables que la substitution dans le radical hydrocarboné, aboutissant à une forme arborescente, se fait sur un carbone plus rapproché du groupement cétonique.



C'est ainsi que la *diéthylacétylaldéhyde* et la *triméthylacétylaldéhyde*, dans lesquelles la substitution affecte le carbone immédiatement lié au groupe cétonique, sont assez stables pour être conservées à l'abri de la lumière pendant plusieurs mois sans altération sensible.

L'*isovaléryaldéhyde* dans laquelle la chaîne arborescente est séparée du groupe CO par un groupe  $\text{CH}^2$  est déjà moins stable; enfin l'*isobutylacétalaldéhyde*, dans la formule de laquelle se trouvent deux groupes  $\text{CH}^2$  intercalaires l'est encore beaucoup moins et participe ainsi des propriétés des  $\beta$ -cétaldéhydes à chaîne linéaire saturée qui ne peuvent exister à l'état libre.

Le nombre relativement faible de corps préparés ne nous permet cependant pas de conclure à une loi générale; nous nous proposons d'en poursuivre la vérification et d'étendre la réaction aux corps à radicaux hydrocarbonés non saturés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Iodomercurates et chloriodomercurate de monométhylamine*. Note de M. MAURICE FRANÇOIS, présentée par M. H. Moissan.

L'iodure mercurique est susceptible de se combiner à l'iodhydrate d'aniline en donnant des iodomercurates et à la fois à l'iodhydrate et au chlorhydrate d'aniline en donnant des chloriodomercurates contenant à la fois de l'iodhydrate d'aniline, du chlorhydrate d'aniline et l'iodure mercurique.

On peut préparer des combinaisons analogues en partant de la monométhylamine. Il est à remarquer que, tandis que les iodomercurates sont jaunes, les chloriodomercurates jusqu'ici étudiés sont sensiblement incolores; ils cristallisent d'ailleurs avec la plus grande facilité comme les iodomercurates.

La méthylamine employée pour la préparation des corps qui suivent avait été obtenue au moyen de l'acétamide bromé et complètement privée d'ammoniaque par le procédé Jarry.

*Iodomercurate*  $\text{CH}^5\text{AzHI.HgI}^2$ . — On place dans un tube à essais 4<sup>g</sup>,54 d'iodure mercurique ( $\frac{1}{10}$  de molécule), 2<sup>g</sup>,40 d'iodhydrate de monométhylamine ( $\frac{12,5}{10}$  de molécule) et 2<sup>cm</sup> d'eau; on chauffe légèrement. Tout se dissout et, par refroidissement, il se dépose de fines aiguilles jaunes que l'on sépare par décantation de la majeure partie de leur eau mère; la bouillie cristalline restante est jetée sur une plaque de porcelaine poreuse et séchée sur cette plaque dans une cloche garnie d'acide sulfurique.

L'eau mère abandonnée à l'évaporation lente sur l'acide sulfurique laisse déposer des cristaux beaucoup plus volumineux du même corps : ce sont des aiguilles jaunes ayant jusqu'à 10<sup>mm</sup> de longueur sur 2<sup>mm</sup> d'épaisseur.

Le dosage du mercure, de l'iode et de la méthylamine fournit des chiffres correspondant exactement à la formule indiquée; savoir : mercure (pour 100) 32,67; iode (pour 100) 62,22; méthylamine (pour 100) 4,95.

Ce corps fond à 173°. Il est soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther sans décomposition apparente. Il est très soluble dans l'acide acétique cristallisable et se dépose en cristaux par refroidissement de la solution saturée à chaud; les cristaux ne sont pas mêlés d'iodure mercurique. Il est insoluble dans le chloroforme.

La chaleur le décompose en ses éléments, iodure mercurique et iodhydrate de méthylamine, qui se déposent séparément sur la paroi froide.

Il est décomposé par l'eau en iodure mercurique insoluble et iodhydrate de méthylamine dissous; la décomposition est incomplète si le poids de l'eau employée ne dépasse pas celui de l'iodomercurate.

*Iodomercurate* ( $\text{CH}^3\text{Az}, \text{HI}$ )<sup>2</sup>HgI<sup>2</sup>. — On place dans un tube 9<sup>g</sup>,08 d'iodure mercurique ( $\frac{2}{10}$  de molécule), 12<sup>g</sup>,80 d'iodhydrate de méthylamine ( $\frac{1}{10}$  de molécule) et 3<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'eau. Par une légère action de la chaleur, tout se dissout. Si on laisse refroidir lentement, il se dépose de grandes tables jaune pâle ressemblant au ferrocyanure de potassium. On fait tomber les cristaux sur une plaque de porcelaine poreuse et on les dessèche sur l'acide sulfurique.

L'analyse de ce corps donne : mercure pour 100, 25,10; iode pour 100, 65,68; méthylamine pour 100, 8,17.

Il fond à 221°; il est insoluble dans le chloroforme et dans l'éther anhydre, soluble dans l'alcool absolu. Très soluble dans l'acide acétique chaud, il s'en dépose bien cristallisé par refroidissement.

Il se dissout très abondamment dans l'eau sans dépôt d'iodure mercurique.

*Chloroiodomercurate* ( $\text{CH}^3\text{AzHCl}$ )<sup>2</sup>HgI<sup>2</sup>. — On place encore dans un tube à essais 4<sup>g</sup>,54 d'iodure mercurique ( $\frac{1}{10}$  de molécule), 3<sup>g</sup>,90 de chlorhydrate de méthylamine ( $\frac{1}{10}$  de molécule) et 4<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'eau. Par l'action de la chaleur, tout se dissout rapidement et l'on voit se déposer par refroidissement des cristaux nacrés, brillants, tabulaires, qui sont recueillis et desséchés comme les deux corps ci-dessus décrits.

Ce corps a donné à l'analyse : mercure pour 100, 33,26; iode pour 100, 42,52; chlore pour 100, 12,40; méthylamine pour 100, 10,60.

Il est en cristaux incolores fondant à 139°, solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther et le chloroforme. Il est soluble dans l'acide acétique surtout à chaud; la solution saturée à chaud laisse déposer d'abord des cristaux d'iodure mercurique, puis, un peu plus tard, des cristaux plats incolores du chloriodomercurate.

Au contact de la moindre quantité d'eau, il est décomposé en iodure mercurique rouge, insoluble, et chlorhydrate de méthylamine dissous.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de la butyroïne et de la capronoïne.* Note de MM. L. BOUVEAULT et RENÉ LOCQUIN, présentée par M. A. Haller.

Nous avons indiqué dans une précédente Note comment on peut se procurer la butyroïne et la capronoïne <sup>(1)</sup> en partant des butyrate et caproate d'éthyle. Pour établir la constitution de ces deux dérivés, nous avons cherché à y mettre en évidence les deux fonctions alcool et acétone.

La butyroïne donne naissance à une *oxime* bouillant à 143° sous 10<sup>mm</sup>; l'une et l'autre fournissent des *semicarbazones* fusibles respectivement à 144°-145° (147° corr.) et à 92° sur le bain de mercure.

La fonction alcoolique de la butyroïne est décelée par la formation d'un *pyruvate* bouillant à 134°-138° sous 12<sup>mm</sup> dont la *monosemicarbazone* fond à 145° (147° corr.).

L'oxydation même ménagée de la butyroïne et de la capronoïne ne donne naissance qu'aux acides correspondants. Au contraire, la déshydrogénation par la méthode Sabatier et Senderens conduit aisément au *dibutyryle* et au *dicaproyle*. Ces deux  $\alpha$  dicétones se combinent au bisulfite de sodium et sont régénérées de cette combinaison au moyen du carbonate de sodium. Elles sont jaunes, bouillent, la première à 168° sous 760<sup>mm</sup>, la seconde à 110°-115° sous 15<sup>mm</sup> et fournissent des *dioximes* fondant respectivement à 182°-183° (187° corr.) et 181°-182° (186° corr.).

L'hydrogénation de ces deux cétones alcool par le sodium et l'alcool les transforme en un mélange des deux *glycols bisecondaires* symétriques.

L'*octanédiol 4-5- $\alpha$* , qui provient de la butyroïne, est liquide et bout à 115°-120° sous 10<sup>mm</sup>. Son *isomère  $\beta$*  est cristallisé et fond à 123°-124° (125° corr.) en se sublimant. Ces deux glycols ne se combinent qu'à une seule molécule d'acide pyruvique; chauffés en tube scellé à 180° avec de l'acide sulfurique étendu ils se transforment tous les deux en *octanone 4* dont nous parlerons plus loin.

L'hydrogénation de la capronoïne donne naissance à un mélange de deux glycols solides qu'on peut séparer par cristallisation fractionnée.

Le *dodécanédiol 6-7- $\alpha$*  fond à 54° et bout à 155°-160° sous 10<sup>mm</sup>. Son *isomère  $\beta$*  fond à 135°-136° (corr.). Tous les deux sont déshydratés à 200° par l'acide sulfurique étendu et fournissent la *dodécanone 6* dont nous reparlerons également.

---

(1) M. Berthelot ayant bien voulu nous faire remarquer que le terme de *caproïne* avait déjà été employé pour le glycéride de l'acide caproïque, nous désignerons par le mot de *capronoïne* (de *Capronsäure*) le corps que nous avons découvert.



Dans ces hydrogénations par le sodium et l'alcool il se forme, en même temps que les glycols, des produits d'hydrogénation plus avancée, à savoir les *alcools secondaires* correspondants que la distillation fractionnée permet de séparer sans difficulté <sup>(1)</sup>



L'*octanol 4*, donné par la butyroïne, est un liquide mobile, incolore, présentant une odeur assez agréable et bouillant à 71° sous 10<sup>mm</sup>. Son *pyruvate* bout à 108°-110° sous 10<sup>mm</sup> et fournit une *semicarbazone* pulvérulente fusible à 96°. Oxydé par le mélange chromique, il donne l'*octanone 4* bouillant à 165°-168° sous 760<sup>mm</sup>, identique au produit provenant de la déshydratation de l'octanediol. La *semicarbazone* de cette octanone fond à 100°-101° sur le bain de mercure.

Le *dodécanol 6* bout à 119° sous 9<sup>mm</sup>; il est cristallisé et fond à 30°. Son *pyruvate* bout à 150°-152° sous 10<sup>mm</sup> et donne une *semicarbazone* bien cristallisée fusible à 93°-94°. L'oxydation de cet alcool par le mélange chromique fournit l'*acétone* correspondante qui bout à 112° sous 9<sup>mm</sup> et se congèle en cristaux fusibles à 9°. La *semicarbazone* de la dodécanone 6 se forme, mais elle reste liquide; son *oxime* bout sans décomposition à 147° sous 10<sup>mm</sup>.

On savait déjà, par calcination des sels de chaux des acides  $R - CO^2H$ , obtenir les acétones  $R - CO - R$  qu'on désigne généralement en remplaçant par *one* le suffixe *ique* de l'acide (Ex. : acide butyrique : butyrone). Le procédé que nous avons décrit permet d'obtenir avec autant de facilité les homologues immédiatement supérieurs de ces acétones, homologues qu'on peut représenter par la formule générale  $R - CO - CH^2 - R$  et désigner alors du nom de l'acétone  $R - CO - R$  précédée du préfixe *homo* (Ex. : acide butyrique : homobutyron).

#### CHIMIE ORGANIQUE. — Sur une phytostérine-alcool bivalent.

Note de M. T. KLOBB, présentée par M. A. Haller.

J'ai montré récemment que l'*arnistérine*, principe neutre cristallisable de l'*Arnica montana*, se rangeait par ses réactions colorées parmi les phytostérines et que sa molécule renfermait probablement 2<sup>at</sup> d'oxygène <sup>(2)</sup>. Les expériences suivantes établissent l'existence de deux fonctions alcool.

1° L'*anhydride acétique* donne un *dérivé diacétylé*.

On chauffe pendant 3 heures à 140°-150°; en projetant dans le liquide refroidi

(1) Une observation du même genre a été faite récemment par M. A. Kling sur l'acétoïne qu'il obtient par un procédé tout différent.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 763.

un cristal provenant d'une opération antérieure, le tout se prend en masse. Après cristallisation dans l'alcool on obtient généralement un acétate  $\alpha$   $C^{28}H^{44}(O.C^2H^3O)^2$  en assez gros cristaux octaédriques fusibles à  $181^{\circ}$ - $183^{\circ}$  (bloc Maquenne). D'autres fois il se dépose un acétate  $\beta$  en longs prismes fondant à  $100^{\circ}$ - $101^{\circ}$  souvent réunis deux à deux et formant une macle en fer de lance comme le gypse; séparés mécaniquement des premiers, ces cristaux donnent les mêmes chiffres à l'analyse. Enfin quelquefois l'acétate se dépose en boules blanches opaques, amorphes. En solution dans le benzène ( $4^g$  dans  $100^{cm^3}$ ) l'acétate  $\alpha$  donne à  $+22^{\circ}$  une déviation droite comme l'arnistérine elle-même;  $\alpha_D = +74^{\circ}, 2$ . Cryoscopie dans le benzène : titre de la solution  $7^g$  dans  $100^g$ , abaissement trouvé  $0^{\circ}, 71$ . Poids moléculaire trouvé 485; calculé pour la formule en  $C^{28}$  : 498.

### 2° Action du chlorure de benzoyle.

On mélange l'arnistérine avec assez de réactif pour former une pâte claire et l'on chauffe à ébullition pendant quelques minutes. On dissout dans l'alcool et l'on évapore à sec. Le produit étant solidifié, dissous dans le chloroforme et additionné d'alcool, donne des lamelles nacrées renfermant du chloroforme de cristallisation; essorées et mises en contact avec de l'alcool froid celles-ci se transforment en une poudre cristalline plus dense qui est le benzoate cherché  $C^{28}H^{44}(O.C^7H^5O)^2$ . Il fond à  $223^{\circ}$  et est presque insoluble dans l'alcool froid. Cryoscopie dans le benzène : titre de la solution  $10^g$  dans  $100^g$ , abaissement trouvé  $0^{\circ}, 85$ . Poids moléculaire trouvé 586. Théorie 622.

### 3° L'isocyanate de phényle donne une phényluréthane



On chauffe au bain-marie avec la quantité théorique d'isocyanate en dissolution dans  $C^6H^6$ ; on évapore à sec, on humecte avec de l'éther : du jour au lendemain le produit cristallise : on le purifie par cristallisation dans l'éther bouillant. Il fond vers  $200^{\circ}$  en se décomposant. Cryoscopie : 1° Dans l'acide acétique. A, titre de la solution,  $13^g, 5$  dans  $100^g$ , abaissement  $0^{\circ}, 55$ , poids moléculaire trouvé 961. B, titre de la solution  $9,87$  pour  $100$ ; abaissement  $0^{\circ}, 44$ ; poids moléculaire trouvé 877. On voit qu'il y a combinaison avec le dissolvant. On en tire pour le poids moléculaire à l'origine 624; la formule exige 652. — 2° Dans le bromure d'éthylène. A, titre de la solution  $5^g, 66$  dans  $100^g$ ; abaissement  $0^{\circ}, 90$ ; poids moléculaire trouvé 758. B, titre de la solution  $3,30$  pour  $100$ ; abaissement  $0^{\circ}, 57$ ; poids moléculaire trouvé 690. On en tire pour le poids moléculaire à l'origine 595; théorie 652.

D'après ces déterminations cryoscopiques la formule en  $C^{28}$  (ou  $C^{29}$ ) est bien celle qui convient pour l'arnistérine (et non la formule en  $C^{14}$ ). Par suite on se trouve pour la première fois en présence d'une phytostérine-alcool bivalent : je propose de donner à cette substance le nom d'*arnidiol*.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Procédé pour déterminer la pureté du beurre de coco.*  
Note de M. E. MILLIAT, présentée par M. A. Müntz.

Le beurre de coco, dont la consommation s'élève à près de cent millions de kilogrammes par an, pour la France seulement, est employé dans l'alimentation et dans la fabrication des savons.

Il est quelquefois mélangé, dans un but frauduleux, à d'autres huiles moins chères, sésame, coton, arachide, etc.

Les méthodes actuellement employées pour en reconnaître la pureté sont longues et minutieuses. Il est utile de mettre à la disposition de l'industrie une méthode rapide et sûre pour lui permettre de se garer des adultérations.

Celle que nous proposons est basée sur l'action simultanée de la phloroglucine et de la résorcine en milieu acide; elle repose sur l'apparition d'une couleur rouge groseille qui décèle la présence d'huiles de graines. La sensibilité et la sûreté de la réaction seraient diminuées si l'on n'employait qu'un seul de ces deux corps.

M. Kreiss avait préconisé l'emploi de la phloroglucine et M. Bellier celui de la résorcine pour reconnaître la pureté de l'huile d'olive. Mais les résultats obtenus n'offrent pas, pour cette recherche, une certitude assez grande, surtout si les huiles de graines mélangées sont vieilles ou altérées.

Le procédé que je propose, appliqué au beurre de coco, ne présente pas les mêmes inconvénients. Voici comment on opère : la température des réactifs et de l'huile doit être de 10°C. à 12°C. L'huile doit être limpide et exempté d'eau. On peut la filtrer au besoin.

On emploie de l'acide azotique pur à 40° ne contenant pas de vapeurs nitreuses et pris dans un flacon fraîchement débouché.

La phloroglucine et la résorcine doivent être pures, de préparation récente et tenues à l'abri de la chaleur et des vapeurs du laboratoire. Leurs solutions seront faites le jour même et à saturation. L'éther et la benzine employés seront parfaitement purs.

On verse 4<sup>cm³</sup> de beurre de coco dans une éprouvette de 15<sup>cm³</sup> avec 2<sup>cm³</sup> de la solution étherée de phloroglucine, on mélange en imprimant avec la main un mouvement circulaire, on ajoute 2<sup>cm³</sup> de la solution benzinique de résorcine et l'on mélange encore.

On plonge alors l'éprouvette pendant quelques instants dans de l'eau maintenue à 10° environ par des fragments de glace.

On la retire et, après l'avoir essuyée, on ajoute 4<sup>cm³</sup> d'acide azotique à 40°. On transpose le tout dans un tube à essai (diamètre 15<sup>mm</sup>) et l'on agite vivement pendant 5 secondes, en obturant avec une feuille de caoutchouc lavée avec le même acide. Si la réaction ne se produit pas, on donne encore, par saccades, quelques secousses espacées, tout en observant l'huile.



*L'huile de coprah parfaitement pure reste sensiblement inaltérée. Des traces négligeables d'impuretés peuvent lui donner une teinte rosée à peine perceptible et disparaissant rapidement. Mais l'addition d'une huile de graines quelconque : arachide, sésame, coton, œillette, colza, ricin, etc., et celle du suif, des oléonaphtes, des huiles de résine, dans la proportion de 5 pour 100 et même au-dessous, font naître une teinte franchement rouge groseille caractéristique qu'on observe aussitôt.*

On ne tient pas compte des réactions qui se produisent ultérieurement sous l'influence prolongée de l'acide azotique à 40°.

Ce procédé permet de trouver très facilement les huiles de graines et d'autres graisses dans le beurre de coco. Il est précis, sensible et peut être appliqué en quelques minutes.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Toxicologie du mercure-phényle.*

Note de MM. E. LOUISE et F. MOUTIER, présentée par M. Armand Gautier.

Lorsque furent découverts les composés organométalliques les plus simples du mercure, le mercure-méthyle et le mercure-éthyle, leur étude fut l'occasion d'accidents mortels. Ces corps sont, en effet, toxiques à très faible dose, et il est probable qu'il en est de même de leurs homologues à radicaux gras d'une condensation en carbone relativement peu élevée.

Il nous a semblé que cette toxicité pouvait ne pas s'étendre aux composés possédant un radical *aromatique*, et nous avons étudié à ce point de vue le plus simple de tous, le mercure-phényle, corps solide, bien cristallisé, inodore et ne répandant aucune vapeur sensible à la température ordinaire. Les dissolvants employés ont été successivement l'huile de vaseline, l'huile d'olive et finalement l'acétate d'éthyle dans lequel le mercure-phényle est assez soluble. La solution ordinaire était de 50<sup>ms</sup> par centimètre cube. Les expériences de laboratoire ont été faites sur des chiens au nombre de cinq. Ces expériences ayant conduit aux mêmes résultats, nous ne croyons devoir citer que les plus intéressantes :

PREMIÈRE EXPÉRIENCE. *Chien de 24<sup>kg</sup>.* — L'animal a été soumis pendant deux mois et demi à une série de piqûres intramusculaires faites quotidiennement à des doses progressives depuis 25<sup>ms</sup> jusqu'à 400<sup>ms</sup>. Il est finalement sacrifié. Pendant ce laps de temps l'animal n'a manifesté aucun symptôme pouvant être attribué à l'intoxication mercurielle, stomatite, ulcérations buccales, affections gastro-intestinales, phénomènes nerveux; on constate simplement un peu d'amaigrissement.

SECONDE EXPÉRIENCE. *Chienne pesant 9<sup>kg</sup>, 72.* — L'animal est soumis au même régime d'injections que le chien dans l'expérience précédente, mais à des doses relativement plus élevées et variant progressivement en cinq semaines depuis 40<sup>ms</sup> jusqu'à 150<sup>ms</sup>.

La recherche du mercure (1<sup>re</sup> expérience) a été faite dans les viscères du chien, reins, foie, rate; on a recherché également le mercure dans le contenu de l'intestin, la peau et les poils; le mercure était décelé par la méthode de Merget (fil de cuivre et papier à l'azotate d'argent ammoniacal); les dosages étaient faits par électrolyse, le pôle positif était représenté par une capsule de platine renfermant l'électrolyte, le pôle négatif par un fil de platine enroulé en spirale, l'intensité du courant était réglée à 35 milliampères. Nous avons trouvé les résultats suivants :

Organes et matières analysées.	Poids du mercure par kilog. en milligrammes.
Foie.....	426
Reins.....	212
Cerveau.....	106
Rate.....	traces
Sang.....	5,4
Peau.....	0
Poils.....	traces
Excréments.....	866

L'inspection de ce Tableau permet de comparer les proportions de mercure fixées par les différents organes et de constater l'élimination par les fèces et en très petite quantité par les poils.

On a constamment trouvé du mercure dans l'urine de la chienne (2<sup>e</sup> expérience) : 1<sup>o</sup> pendant toute la période des injections : 2<sup>o</sup> pendant plus d'un mois encore après la cessation du traitement.

En résumé le mercure-phényle, dans les conditions de nos expériences, est peu toxique relativement aux composés organo-métalliques à radicaux *gras*.

Le mercure introduit sous cette forme dans l'organisme l'imprègne rapidement, s'y emmagasine en partie, puis s'élimine peu à peu et d'une façon continue pendant un temps très long après la cessation des injections hypodermiques. Mais si la toxicité du mercure est en partie masquée dans le mercure phényle, son pouvoir thérapeutique s'y trouve conservé.

THERMOCHIMIE. — *Sur la combustion du soufre dans la bombe calorimétrique.*

Note de M. H. GIRAN, présentée par M. G. Lemoine.

I. La chaleur de formation de l'anhydride sulfureux mesurée, à partir de ses éléments, dans la bombe calorimétrique de M. Berthelot, semble croître avec la pression (*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 1219); j'avais sup-

posé que cet accroissement était dû à la formation, croissante avec la pression, d'anhydride persulfurique. Pour contrôler cette hypothèse, j'ai mesuré la chaleur de formation de  $\text{S}^2\text{O}^7$  à partir de  $\text{SO}^3$  et de O.

Je l'ai préparé en quantité notable, par la méthode de M. Berthelot, en faisant agir l'effluve à haute tension sur un mélange de 4 vol.  $\text{SO}^2$  avec 3 vol. O, maintenu à 0°. L'une des deux branches horizontales de l'appareil à effluves étant fermée, l'autre communiquait avec le même mélange gazeux que je faisais arriver, en le déplaçant par du mercure, dans l'appareil au fur et à mesure que les gaz se combinaient.

J'ai mesuré la quantité de chaleur que dégage cet anhydrique persulfurique lorsqu'on le dissout dans l'eau : il se décompose alors partiellement en donnant de l'acide sulfurique et de l'oxygène. Je dosais, dans la dissolution, au moyen d'une solution de sulfate de fer ammoniacal et d'une liqueur titrée de permanganate, la quantité d'acide persulfurique restant inaltérée. Le calcul résulte des cycles suivants :

$$\begin{cases} \text{S}^2\text{O}^7 \text{ sol.} + \text{aq.} = \text{S}^2\text{O}^7 \text{ diss.} & + x \\ \text{S}^2\text{O}^7 \text{ diss.} = \text{S}^2\text{O}^6 \text{ diss.} + \text{O.} & + 27^{\text{Cal}},6 \text{ (M. Berthelot)} \\ \text{S}^2\text{O}^7 \text{ sol.} = \text{S}^2\text{O}^6 \text{ sol.} + \text{O.} & + y \\ \text{S}^2\text{O}^6 \text{ sol.} + \text{aq.} = \text{S}^2\text{O}^6 \text{ diss.} & + 74^{\text{Cal}},6 \text{ (M. Berthelot)} \end{cases}$$

d'où

$$(1) \quad x + 27,6 = y + 74,6,$$

$$\text{S}^2\text{O}^7 \text{ sol.} + \text{aq.} = n \cdot \text{S}^2\text{O}^7 \text{ diss.} + n' \cdot \text{S}^2\text{O}^6 \text{ diss.} + n' \cdot \text{O} \dots + Q \quad (\text{avec } n + n' = 1),$$

$$\begin{cases} n \cdot \text{S}^2\text{O}^7 \text{ sol.} + \text{aq.} = n \cdot \text{S}^2\text{O}^7 \text{ diss.} + n \cdot x \\ n' \cdot \text{S}^2\text{O}^7 \text{ sol.} + \text{aq.} = n' \cdot \text{S}^2\text{O}^6 \text{ diss.} + n' \cdot \text{O} + n' (y + 74,6) \end{cases}$$

$$(2) \quad Q = n \cdot x + n' (y + 74,6).$$

Le système d'équations (1) et (2) permet de calculer  $x$  et  $y$ , lorsqu'on a mesuré expérimentalement  $Q$ ,  $n$  et  $n'$ . J'ai trouvé d'après mes mesures

$$x = + 56^{\text{Cal}},71 \quad \text{et} \quad y = + 9^{\text{Cal}},71.$$

Par conséquent,

$$\begin{aligned} \text{S}^2\text{O}^7 \text{ sol.} + \text{aq.} &= \text{S}^2\text{O}^7 \text{ diss.} \dots \dots + 56^{\text{Cal}},71 \\ 2\text{SO}^3 \text{ sol.} + \text{O} &= \text{S}^2\text{O}^7 \text{ sol.} \dots \dots - 9^{\text{Cal}},71 \end{aligned}$$

*L'anhydride persulfurique est donc un composé endothermique à partir de  $\text{SO}^3$  et de O ; sa formation ne peut donc pas expliquer l'accroissement de dégagement de chaleur que j'avais observé.*

II. Cet accroissement est dû à une autre cause.

Dans la bombe calorimétrique, après la combustion, on trouve un liquide visqueux, légèrement coloré en brun et qui répand à l'air d'abondantes fumées ; en répétant les



combustions du soufre, j'en ai préparé plusieurs grammes. Par l'eau, ce liquide donne quelques vapeurs nitreuses; en le chauffant, il dégage d'abondantes vapeurs d'anhydride sulfurique, sans autre gaz et en déposant une petite quantité d'un corps solide, en lamelles cristallines. Celui-ci, traité par l'eau, produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses, tandis que le liquide qui le baigne, soumis au même traitement, n'en donne presque plus.

L'analyse du liquide formé dans la bombe m'a donné  $S = 35,62$ ;  $Az = 0,53$ ;  $H = 1,56$ .

Le corps solide cristallisé, déposé quand on chauffe ce liquide, fond à  $72^{\circ}$  et contient  $S = 25,48$ ;  $Az = 10,61$ ;  $H = 0,93$ . C'est donc du *sulfate acide de nitrosyle*; sa formation s'explique par la présence d'environ 5 pour 100 d'azote dans l'oxygène électrolytique industriel dont je me suis servi.

Quant au liquide de la bombe, d'après sa composition et ses propriétés, c'est de l'*acide pyrosulfurique* qui a dissous un peu de sulfate acide de nitrosyle, soit très sensiblement  $(S^2O^7H^2 + 0,06SO^5AzH)$ .

La petite quantité d'hydrogène contenue dans l'oxygène employé ( $0^{\text{me}}, 9$  de H, libre ou combiné, par litre) (1) est plus que suffisante pour changer en  $S^2O^7H^2$  tout le soufre non transformé en  $SO^2$ .

La chaleur de dissolution de l'acide pyrosulfurique est



Il est facile d'en déduire que

$$(3) \quad SQ^3 \text{ sol.} + \frac{1}{4} H^2 + \frac{1}{2} O = \frac{1}{4} S^2O^7H^2 \text{ liq.} \dots\dots\dots + 44^{\text{Cal}}, 65$$

$$(4) \quad SO^3 \text{ sol.} + \frac{1}{2} H^2 O \text{ gaz.} = \frac{1}{2} S^2O^7H^2 \text{ liq.} \dots\dots\dots + 15^{\text{Cal}}, 50$$

La transformation de  $SO^3$  en  $S^2O^7H^2$ , par combinaison soit avec l'hydrogène et l'oxygène, soit avec la vapeur d'eau, est exothermique: elle va expliquer le plus grand dégagement de chaleur observé.

Ainsi, considérons ce qui se passe sous la pression de  $20^{\text{atm}}$ ; alors les 0,22 du poids de soufre total ne se retrouvent pas à l'état de  $SO^2$ ; je les avais supposés transformés en  $SO^3$ . S'ils ont été au contraire changés en  $S^2O^7H^2$ , il en résultera un dégagement de chaleur supplémentaire de

$$44,65 \times 0,22 = + 9^{\text{Cal}}, 82 \text{ avec la réaction (3)}$$

$$15,50 \times 0,22 = + 3^{\text{Cal}}, 41 \quad \text{»} \quad (4)$$

J'admets la possibilité de la réaction (4) parce que, malgré la présence de  $P^2O^5$  ou de  $PO^3H$  dans la bombe, l'oxygène pourrait n'être pas complètement desséché, par suite de son état de repos.

(1) Voir ma Note, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 1219.

Or, l'hydrogène contenu dans l'oxygène (1) est au deux tiers à l'état d'hydrogène libre et au tiers à l'état de vapeur d'eau. Si l'on admet le même rapport pour les poids qui se transforment suivant les réactions (3) et (4), l'accroissement de quantité de chaleur sera

$$9,82 \times \frac{2}{3} + 3,41 \times \frac{1}{3} = + 7^{\text{Cal}},68.$$

Or si, dans le but d'atténuer les erreurs d'expériences, on construit la droite représentant les chaleurs de formation de  $\text{SO}^2$  en fonction de la pression, on constate que, à  $20^{\text{atm}}$ , on doit prendre pour chaleur de formation du gaz sulfureux le nombre  $+ 76^{\text{Cal}},1$  au lieu de  $75^{\text{Cal}},52$  trouvé expérimentalement. L'excès de chaleur observé est donc, dans ce cas, de  $76,1 - 69,8 = + 6^{\text{Cal}},3$ . La faible différence entre ce résultat et celui que j'ai calculé ci-dessus ( $+ 7^{\text{Cal}},68$ ) peut s'expliquer par la formation d'une certaine quantité d'anhydride persulfurique, dont la présence dans les produits de la combustion n'est pas douteuse.

M. Berthelot avait déjà signalé les inconvénients de traces d'hydrogène dans les déterminations faites avec la bombe calorimétrique, notamment dans son *Traité pratique de Calorimétrie chimique* (2<sup>e</sup> édition, p. 241).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'oxyhémoglobine de cobaye. Action des fluorurés.*

Note de MM. M. PIETTRE et A. VILA, présentée par M. E. Roux.

Le sang de cobaye a l'avantage de procurer une oxyhémoglobine très facilement cristallisable, peu soluble même récemment préparée, ce qui permet d'enlever par lavage toutes les impuretés venant du sérum.

Ces propriétés nous ont servi à démontrer par l'expérience suivante combien il est difficile de préjuger d'une combinaison chimique du fluor et de l'oxyhémoglobine, hypothèse émise pour expliquer le phénomène de migration de la bande d'absorption  $\lambda = 634$  sous l'influence des fluorures, dans les dilutions de sang ou de pigment cristallisé.

Le sang défibriné d'un cobaye ( $25^{\text{cm}^3}$  environ) est centrifugé; en quelques minutes, on sépare une grande partie du sérum qui est remplacé par de l'eau salée physiologique. Après avoir répété ces lavages trois fois de suite on hémolyse les globules dans leur volume d'eau par quelques gouttes d'éther. La liqueur filtrée cristallise en moins d'une heure dans un mélange de glace et de sel.

---

(1) Voir ma Note, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 1219.

Ces cristaux sont susceptibles d'être lavés abondamment à l'eau pure glacée sans qu'il s'en dissolve une quantité appréciable. Ce sont de petits tétraèdres à contours bien arrêtés se rassemblant comme un sable fin.

Si l'on reçoit la liqueur des globules hémolysés dans une solution saturée de fluorure de sodium ( $6\text{cm}^3$  à  $7\text{cm}^3$ ) et qu'on laisse cristalliser au froid, on obtient des cristaux tout comme dans le premier cas.

Cette oxyhémoglobine, quoique née dans un milieu saturé de fluorure, donne des solutions ne présentant pas spectroscopiquement le caractère que nous avons signalé <sup>(1)</sup>.

Ces cristaux, qui se sont trouvés dans des conditions si favorables pour contenir du fluor, donnent, néanmoins, en solution, la bande  $\lambda = 634$ . Comme toujours, l'addition d'une trace de fluorure de sodium provoque dans cette même solution la migration de  $\lambda = 634$  à  $\lambda = 612$ .

Au contraire, la liqueur fluorée, eau mère des cristaux dont nous venons de décrire la réaction spectroscopique, présente un spectre d'absorption dont la bande du rouge est située à  $\lambda = 612$ . Tout le fluorure reste donc dans la liqueur mère ou passe dans les eaux de lavage.

*Conclusion.* — L'oxyhémoglobine n'est sensible spectroscopiquement qu'aux fluorures en solution. Les cristaux nés en milieux fluorés ne possèdent pas, lorsqu'ils sont purs, la caractéristique optique du fluor.

Nous ferons remarquer à nouveau la sensibilité de cette réaction en signalant qu'on l'obtient, en solution acétique étendue, avec des dérivés fluorés dont l'insolubilité est très grande. Outre des fluorures préparés par voie de précipitation, tels que les fluorures de lithium, de calcium, de baryum, de strontium, dont la troisième eau de lavage offre encore la réaction indiquée, nous avons recherché et observé le même phénomène dans les eaux ayant servi à léviger des minéraux fluorifères pulvérisés, tels que des fluorines, une cryolithe, une topaze.

**CHIMIE VÉGÉTALE.** — *Sur les variations simultanées des acides organiques chez quelques plantes grasses.* Note de M. G. ANDRÉ.

La plupart des végétaux renferment généralement dans les sucs cellulaires de leurs divers organes plusieurs acides ou sels d'acides organiques. Les variations qu'éprouve chacun de ces acides, malgré le nombre considérable des travaux exécutés sur l'acidité en général, ont été rarement étudiées au point de vue quantitatif. Le problème est fort compliqué à

---

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXL, p. 390.



cause de l'absence d'une méthode exacte et rapide de séparation des acides les plus communs que l'on rencontre dans les plantes (oxalique, tartrique, citrique, malique). J'ai essayé néanmoins d'aborder cette question en utilisant deux plantes grasses, particulièrement intéressantes dans le cas actuel : *Mesembrianthemum cristallinum* et *Sedum azureum* dont j'ai entrepris antérieurement l'étude au point de vue des variations des matières salines, de l'azote et des substances ternaires (<sup>1</sup>).

Les échantillons de ces deux plantes que j'ai examinés ne renfermaient, en quantités dosables, que les acides oxalique et malique; l'acide tartrique faisait absolument défaut et la présence de l'acide citrique, que j'ai recherchée à l'aide de divers procédés et, entre autres, au moyen du réactif de Denigès, y était douteuse (<sup>2</sup>). Je dirai, très rapidement ici, que j'ai employé la méthode bien connue de précipitation des acides à l'aide de l'acétate de plomb, en opérant chaque fois sur la plante totale, finement broyée, soit en présence de l'eau seule, soit de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, capable de dissoudre les oxalates insolubles. J'ai dosé l'acide oxalique à l'état d'oxalate de calcium en prenant les précautions signalées autrefois par MM. Berthelot et André (<sup>3</sup>). Dans la liqueur, séparée par filtration des sels calcaires insolubles et réduite à un petit volume, on ajoute de l'alcool fort qui précipite le malate de calcium, ou mieux, de l'acétate de plomb en solution alcoolique qui précipite du malate de plomb. Ces malates sont recueillis sur filtre taré, séchés et pesés : on en vérifie la composition par le dosage de la chaux ou celui du plomb. Cette méthode sommaire, mais suffisante, permet d'étudier les variations des deux acides oxalique et malique. Voici le Tableau des expériences :

		Acide oxalique pour 100 de matière sèche :		Acide malique pour 100 de matière sèche.	Acide oxalique total + acide malique.	Eau dans 100 parties du végétal frais.	Poids de 100 pieds secs.
		des oxalates solubles.	des oxalates insolubles.				
<i>M. cristallinum</i>	I. 26 mai 1904.....	10,53	11,92	3,67	15,59	96,34	44,98
	II. 13 juin.....	6,16	9,68	4,40	14,08	96,54	374,82
	III. 1 <sup>er</sup> juillet (repiquage)...	5,29	5,50	10,81	16,31	94,58	2187,67
	IV. 22 juillet (floraison)...	4,86	4,79	»	»	89,79	4873,23
	V. 17 août.....	1,90	2,56	13,83	16,39	90,38	9042,80
<i>S. azureum</i>	I. 25 mai 1904.....	0,15	1,67	7,62	9,29	96,99	3,40
	II. 7 juin.....	0,23	0,25	8,73	8,98	96,89	8,40
	III. 21 juin, début flor...	0,45	1,62	8,42	10,04	94,34	142,74
	IV. 8 juillet.....	traces	0,74	10,13	10,87	93,89	302,72
	V. 29 juillet.....	traces	0,35	7,72	8,07	93,06	379,96

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 1272; t. CXXXVIII, 1904, p. 639.

(<sup>2</sup>) MM. Berg et Gerber (*Revue gén. de Botan.*, t. VIII, 1896, t. 295) ont signalé, dans les *Mesembrianthemum*, la présence de l'acide citrique.

(<sup>3</sup>) *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. X, 1887, p. 289.

I. *Mesembrianthemum cristallinum*. — Chez cette plante, la formation de l'acide oxalique a lieu surtout dans les feuilles et les oxalates solubles y dominant à tous les moments de la végétation, ainsi que l'ont montré MM. Berthelot et André <sup>(1)</sup>. Lorsqu'on rapporte à un pied sec moyen du végétal la quantité d'acide oxalique total dosée, on remarque que celle-ci va en diminuant à mesure que la plante avance en âge. J'ai retrouvé la même relation, poussée beaucoup plus loin et ayant trait, à la fin de l'expérience, à des végétaux dont le poids était presque le quadruple de ceux examinés en 1885.

Au contraire, la quantité de l'acide malique va sans cesse en croissant. La somme des acides oxalique (oxalates solubles et insolubles) et malique est à peu près constante pendant toute la durée de la végétation; elle figure pour  $\frac{1}{3}$  de la masse totale sèche. L'acide oxalique se détruit donc, peut-être par simple oxydation, et la formation de l'acide malique est indépendante de cette destruction. Il est, en effet, naturel de penser que l'acide oxalique représente l'avant-dernier terme de l'oxydation des hydrates de carbone, le terme ultime étant évidemment l'acide carbonique. Peut-être aussi l'acide malique prendrait-il naissance par réduction de l'acide oxalique des oxalates solubles :  $2C^2H^2O^4 + H^8 = C^4H^6O^5 + 3H^2O$  sous l'influence de la fonction d'assimilation, ainsi que MM. Berthelot et André l'ont admis pour la formation de l'acide oxalique lui-même. Mais les faits actuellement connus rendent peu vraisemblable cette interprétation.

Chez le *M. cristallinum*, la proportion des hydrates de carbone solubles, faible au début, augmente ultérieurement. On peut admettre que, l'acide malique étant le premier terme de l'oxydation des hydrates de carbone, sa proportion augmente avec la quantité de ceux-ci. Il pourrait d'ailleurs exister un certain équilibre : les expériences de A. Mayer <sup>(2)</sup> paraissant démontrer que la réduction des acides végétaux dans les feuilles de plantes grasses insolées donne lieu à la production des mêmes substances que celles du gaz carbonique aérien.

Il semble, étant donnée la dose notable de l'acide oxalique dans le jeune âge, que les phénomènes d'oxydation soient plus intenses à ce moment dans la plante que dans une période plus avancée de la végétation.

Ce qui caractérise donc la végétation du *M. cristallinum*, c'est, d'une part, la nature de ses cendres dans lesquelles prédomine toujours la potasse et, d'autre part, l'abondance de l'acide oxalique dans le jeune âge suivie de sa diminution progressive qui coïncide avec une formation continue d'acide malique.

II. *Sedum azureum*. — Tout autre est le processus d'acidification chez ce

(<sup>1</sup>) *Loc. cit.*, p. 343.

(<sup>2</sup>) *Landw. Vers. Stat.*, t. XXX, 1884, p. 217.

végétal dont les cendres renferment plus de chaux que de potasse. La proportion de l'acide oxalique total y est toujours très faible : les oxalates solubles disparaissent même vers la fin de la vie de la plante. Au contraire, l'acide malique existe, même dans la plante très jeune, en quantité notable, demeurant à peu près constante pendant tout le cycle de la végétation. La proportion des hydrates de carbone solubles est relativement élevée ( $\frac{4}{10}$  de la matière sèche) dans ce végétal dès les débuts de son développement; il doit probablement y avoir une relation entre leur présence et celle de l'acide malique.

Ainsi, la proportion centésimale de l'eau restant élevée et très voisine chez les deux végétaux examinés ici, la différence entre leur teneur respective en acides oxalique et malique peut être imputée à la nature et aux quantités différentes des bases qu'ils contiennent, ainsi qu'à leur teneur inégale en hydrates de carbone solubles.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la production d'un cidre doux.*

Noté de M. G. WARCOLLIER, présentée par M. E. Roux.

L'industrie cidrière réclame de plus en plus, pour satisfaire sa clientèle, des cidres limpides, doux, mousseux, bouquetés, agréables.

Jusqu'à présent on n'a jamais réussi à diriger la fermentation de façon à obtenir régulièrement et sûrement des produits qui répondent à ces desiderata.

Les travaux de Pasteur <sup>(1)</sup>, de Denys Cochin <sup>(2)</sup> et ceux, plus récents, de M. Mazé <sup>(3)</sup> ont montré que la vie anaérobie de la levure est limitée et que la zymase, qui dédouble le sucre en alcool et acide carbonique, disparaît peu à peu en vie anaérobie et laisse intacte une quantité plus ou moins grande de sucre non transformé. Si bien qu'on peut obtenir à volonté un moût plus ou moins fermenté suivant qu'on règle la quantité de levure initiale et la multiplication de celle-ci par l'accès plus ou moins ménagé de l'air.

Partant de ces données, j'ai pensé que le meilleur moyen d'obtenir un cidre doux était de préparer un moût de pommes aussi peu riche que pos-

---

(1) PASTEUR, *Études sur la bière*, 1876.

(2) D. COCHIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 1880.

(3) MAZÉ, *Annales de l'Institut Pasteur*, 1904.



sible en oxygène dissous, de l'ensemencer avec une quantité limitée de levure et de le placer à l'abri de l'air pendant toute la durée de la fermentation.

Dans ces conditions, la fermentation doit s'arrêter d'elle-même, avant la disparition complète du sucre. En soutirant ensuite le cidre à l'abri de l'air, il semble donc possible, *a priori*, d'obtenir un cidre doux qui gardera indéfiniment les caractères et les qualités organoleptiques que la fermentation lui aura donnés.

I. Pour vérifier ces déductions, j'ai pris un moût de pommes stérilisé depuis un an par trois chauffés à 65° à 24 heures d'intervalle, et je l'ai réparti dans des bouteilles de 1<sup>l</sup> environ de capacité, en opérant rapidement afin d'éviter le contact prolongé de l'air. Les bouteilles ont été remplies presque complètement et fermées chacune à l'aide d'un bouchon de caoutchouc percé de deux trous : l'un laissant passer un tube à dégagement d'acide carbonique qui plonge sous l'eau, l'autre un tube de verre permettant de faire passer à volonté un courant de CO<sub>2</sub> à la surface du liquide pour chasser tout l'air de la bouteille ou pour empêcher toute entrée d'eau ou d'air par le tube à dégagement.

Les bouteilles ont été ensemencées avec une levure vigoureuse de cidre, isolée au laboratoire.

Les unes ont reçu 10<sup>cm</sup> d'un moût en pleine fermentation provenant d'un matras Pasteur et les autres  $\frac{1}{200}$  de centimètre, obtenu en opérant des dilutions dans un moût stérile. Dans les premières bouteilles, la fermentation a lieu en présence de beaucoup de levure et dans les secondes avec des traces.

Le même jour on a mis à fermenter à la même température de 15° du même moût placé dans des bouteilles semblables, ensemencées de la même façon les unes avec beaucoup de levure, les autres avec des traces, mais fermées par un simple tampon de coton.

L'expérience a duré 44 jours; au bout de ce temps on a dosé le sucre restant et l'alcool.

Voici les chiffres obtenus :

	Densité.	Sucre total pour 1000 exprimé en glucose.	Alcool pour 1000 en volume.
Moût témoin.....	1048	106,1	0
N° 1. Fermentation à l'abri de l'air (traces de levure).	1031	61,5	2,5
N° 2. Fermentation à l'abri de l'air (beaucoup)....	1005	7,7	6,0
N° 3. Fermentation à l'air (traces de levure)....	1004	5,80	6,0
N° 4. Fermentation à l'air (beaucoup).....	1004	6,10	6,0

Au moment où l'on a mis fin à l'expérience, le n° 1 était tout à fait limpide et la fermentation y était arrêtée depuis 8 jours; à la dégustation, le cidre était bon mais trop sucré. Les n° 2, 3, 4 étaient fermentés à fond.

troubles, et bien inférieurs comme qualité au précédent. Le cidre n° 1, soutiré à l'abri de l'air en présence de  $\text{CO}_2$ , s'est conservé sans entrer de nouveau en fermentation.

II. Dans d'autres essais, en opérant dans des conditions identiques, nous sommes parvenus à obtenir un cidre doux en partant d'un moût ensemencé avec des traces de levure, en faisant fermenter à l'abri de l'air à  $35^\circ$ . A cette température au bout de 8 jours seulement, la zymase est détruite et la fermentation s'arrête complètement. Les cidres obtenus sont bons, mais dépourvus de  $\text{CO}_2$  qu'il est facile de leur rendre en les saturant de ce gaz sous pression après les avoir soutirés.

III. En partant de moûts non stériles, bien déféqués, obtenus par les procédés habituels de fabrication, nous avons réussi à obtenir des cidres se conservant doux en faisant des soutirages successifs à l'abri de l'air, de façon à opérer la fermentation avec des traces de levure et en vie anaérobie.

Les mêmes moûts fermentés par les procédés ordinaires de la pratique courante ont donné des cidres qui sont devenus secs au bout de trois mois.

IV. En opérant la mise en bouteilles à l'abri de l'air d'un cidre de densité 1025 et très limpide, c'est-à-dire ne renfermant que des traces de levure, et en emplissant complètement les bouteilles, sans laisser de chambre à air, nous sommes parvenus à obtenir un cidre parfait, très mousseux.

Toutes les bouteilles, couchées dès leur remplissage, ont sensiblement la même pression de  $\text{CO}_2$ , peuvent être ouvertes sans danger de projection de liquide et ne présentent entre elles aucune différence à la dégustation, ce qui n'arrive pas quand la mise en bouteilles est faite d'après les procédés habituels, c'est-à-dire opérée en présence de l'air, avec beaucoup de levure, et en laissant une chambre à air entre le liquide et le bouchon.

Tous ces résultats indiquent qu'on peut obtenir des cidres doux en fûts, en bouteilles, sans craindre une multiplication ultérieure de levure et une fermentation consécutive.

Je me propose maintenant de justifier ces faits au point de vue pratique et de montrer qu'avec les connaissances que nous possédons aujourd'hui sur la physiologie de la levure, il devient possible de porter dans l'industrie du cidre des améliorations intéressantes.

ZOOLOGIE. — *Le genre Alabes de Cuvier*. Note de M. LÉON VAILLANT, présentée par M. E. Perrier.

Le genre *Alabes* établi par Cuvier en 1817 pour un petit Poisson apode donné comme venant des Indes et placé par lui dans le voisinage des Symbranches, après avoir été admis par van der Hoeven, Swainson, en dernier lieu par C. Duméril (1856), a disparu depuis des Traités d'Ichtyo-

logie. Les types conservés au Muséum, avec d'autres exemplaires provenant de la Nouvelle-Hollande et acquis de Verreaux en 1846, ont été cependant étudiés par Kaup vers 1855, mais cet auteur, qui avait inscrit lui-même la désignation *Alabes Cuvieri* sur l'un des bocaux, s'en est tenu à cette indication manuscrite.

Ayant repris l'étude de cet animal, j'ai reconnu qu'il avait été décrit une seconde fois par Richardson sous le nom de *Cheilobranchus dorsalis* dans le voyage de *Erebus and Terror* (1844-1848).

Il n'est aucunement douteux qu'il ne s'agisse de Poissons du même genre, peut-être de même espèce, si toutefois ils doivent être considérés comme parvenus à leur forme définitive, question encore incertaine. C'est dans les mêmes parages, l'Australie, que ces animaux ont été recueillis; la description donnée par l'ichthyologiste anglais s'applique, on peut dire textuellement, aux exemplaires du Muséum; les figures confirment ce rapprochement, les moindres détails s'y retrouvent; ainsi, par exemple, les nageoires impaires sans rayons, sauf la caudale, laquelle en présente neuf, articulés, simples; la position des pores céphaliques, la petite papille anale et la disposition radialement plissée de la peau qui la précède, etc., se voient très nettement sur la plupart de nos exemplaires.

On s'explique toutefois que Richardson n'ait pas fait le rapprochement, n'ayant à sa disposition que la description, déjà ancienne, de Cuvier. Ainsi il n'y a pas en réalité de pectorales; l'auteur du *Règne animal* désigne sans aucun doute sous ce nom les lambeaux cutanés, appendus à la lèvre postérieure de l'orifice branchial, auxquels l'ichthyologiste anglais emprunte le nouveau nom générique. Quant au petit disque concave situé entre ces deux lambeaux, ce n'est pas une ventouse à beaucoup près aussi nettement constituée que celles connues chez les *Liparis*, par exemple, ou autres poissons dits *discoboles*. On distingue seulement, et non chez tous les individus, une sorte d'ovale transversal, reconnaissable, sous certaines incidences de lumière, à de petits points brillants, régulièrement espacés, qui en indiquent le contour. Il est facile de comprendre que cette disposition ait pu échapper à Richardson et aux ichthyologistes tels que MM. Günther, Macleay, qui ont depuis observé ces Poissons.

D'ailleurs cet être, dont l'aspect général rappelle celui de l'Anguille à l'état de Civelle ou même de Leptocéphale, est-il arrivé à son entier développement? ne représente-t-il pas plutôt un état larvaire, auquel cas le disque cotyloïde pourrait bien n'être qu'un organe transitoire? La question peut être posée.

L'*Alabes*, tel qu'il nous est connu, doit être regardé cependant comme

sorti de la période embryonnaire proprement dite. Son squelette, scléro-dentineux, présente un état de développement assez avancé pour qu'on puisse juger qu'il est arrêté dans ses caractères principaux. Ainsi, pour ne citer que les faits les plus frappants, la mâchoire supérieure est uniquement constituée par l'intermaxillaire, derrière lequel se trouve un maxillaire indépendant; la colonne vertébrale se termine par un appareil hypural typique présentant, sous la vertèbre terminale relevée, une plaque calcifiée triangulaire, qui supporte les rayons de la caudale.

Ce Poisson chorignathe horistorachidien ne peut être maintenu dans la sous-classe des *Apoda*, ni même rapproché des *Symbranchidæ*, qui se rangent parmi les *Abdominales Merognathi*. Ses affinités sont plutôt avec la famille des *Blenniidæ* de la sous-classe des *Acanthopterygii*.

PHYSIOLOGIE. — *Signification physiologique des cellules à urates chez les Mellifères solitaires*. Note de M. L. SEMICHON, présentée par M. E.-L. Bouvier.

Les cellules à urates, signalées par Fabre en 1856, ont été retrouvées chez tous les Hyménoptères.

Plusieurs interprétations ont été proposées au sujet de leur rôle, bien qu'on s'accorde à reconnaître qu'elles sont excrétrices.

Fabre, en 1863, montre que chez beaucoup d'Hyménoptères, carnassiers à l'état larvaire, les cellules à urates apparaissent peu après la sortie de l'œuf. Mais il ne les rencontre pas dans les larves végétariennes des Mellifériens, des Cimbex et des Ten-thrèdes, pendant la période active, tandis qu'il en trouve pendant l'abstinence et la vie ralentie; or, à ce moment l'animal, vivant sur lui-même, est carnivore.

Cette remarque conduit Fabre à admettre que les urates sont la conséquence du régime carnivore ou de la vie ralentie.

Berlese (1901) considère les urates comme dus au dédoublement intracellulaire de produits albuminoïdes.

Karawaiew (Fourmis) et Anglas (Guêpes, Abeilles) ont admis que les cellules à urates avaient une action digestive sur les cellules adipeuses. Cette opinion est formellement contredite par Terre, Mesnil et Pérez. Pour ces auteurs elles n'exercent ni phagocytose, ni lyocytose (terme adopté par Anglas pour désigner la phagocytose sans englobement).

Mes recherches ont porté sur des larves appartenant, les unes, à des familles distinctes, les autres, à une même famille, mais différentes par la durée de leurs stades. Ces conditions me semblaient favorables à la mise



en évidence de variations; néanmoins un certain nombre de faits sont communs à l'ensemble des Mellifères examinés.

L'apparition des cellules à urates est précoce. Les produits d'excrétion s'y déposent à l'état solide peu après la sortie de l'œuf et augmentent de volume à mesure que la larve grandit; pendant ce temps la nourriture est végétale (pâtée de miel et de pollen). A partir du moment où la larve devient inactive et immobile, les cellules à urates et leur contenu ne subissent plus d'augmentation apparente, même chez les larves (*Megachile argentata* F., *Dasypoda plumipes* Pz.) qui hibernent pendant plusieurs mois. Il n'y a pas, non plus, augmentation apparente chez les Nymphes, ni chez les adultes immatures, c'est-à-dire pendant la période où l'animal ne prend aucune nourriture. Chez l'adulte immature, les cellules à urates décroissent en volume et probablement en nombre; elles disparaissent, même plusieurs mois avant la vie libre, chez l'*Anthophora personata* Illig. et l'*Osmia cornuta* Latr. Elles existent encore souvent, au début de la vie libre, chez les *Halictus quadricinctus* F., *Megachile argentata* F., *Andrena nigroaenea* (Kby) Illig.

Mes observations ne concordent donc pas avec celles de Fabre. Mais il est à remarquer que, cet auteur n'ayant pas donné les noms des Mellifères qu'il avait examinés, je n'ai pu contrôler directement ses assertions sur les mêmes espèces. Quoi qu'il en soit, son interprétation physiologique est inapplicable à celles que j'ai étudiées: il semblerait plutôt que l'abondance des urates résulte de la vie active et d'une nourriture abondante (ce qui concorderait avec l'opinion de Berlese sur la digestion des albuminoïdes).

J'ai soumis au jeûne, avant leur période de repos, des larves d'âges différents (*Megachile argentata*, *Osmia cornuta*) et j'ai constamment observé chez elles une accélération du dépôt des urates. Dans ce cas il y a, sans doute, autophagie mais concurremment vie active, car la larve fait, pour atteindre sa nourriture absente, des efforts considérables, qui durent pendant plusieurs jours; il n'est pas possible de la faire tenir tranquille sans lui donner à manger, et, par conséquent, de distinguer si l'abondance des urates est due à un surcroît de travail musculaire, plutôt qu'à un état maladif produit par cette perturbation du régime. En tout cas, ce n'est pas ici la surabondance de nourriture d'une larve peu active, qui favorise la localisation des urates.

Mes préparations ne m'ont pas montré de faits qui militent en faveur de l'opinion de Karawaiew ou d'Anglas.

En résumé, chez les Mellifères solitaires que j'ai étudiés (*Anthophora*

*personata* Illig., *Osmia cornuta* Latr., *Megachile argentata* F., *Dasypoda plumipes* Pz., *Halictus quadricinctus* F.), les cellules à urates apparaissent de bonne heure, comme chez les Hyménoptères carnassiers. Elles semblent inactives pendant toute la période de vie ralentie. Elles sont en décroissance chez les adultes immatures et peuvent exister au début de la vie libre. Au cours du nourrissement de la larve, elles augmentent rapidement lorsque l'animal est privé d'aliments; il est vrai qu'alors il fait preuve d'une activité musculaire insolite. La formation et l'accroissement des dépôts d'urates ont lieu surtout durant la vie active larvaire, et sans qu'il y ait ingestion de matières animales (<sup>1</sup>).

PHYSIOLOGIE. — *Action hémolytique et toxicité générale du sérum d'Anguille pour la Marmotte.* Note de MM. L. CAMUS et E. GLEY, présentée par M. Bouchard.

Nous avons montré, il y a quelques années (<sup>2</sup>), que le sérum d'Anguille possède une action hémolytique extrêmement énergique; chez quelques espèces animales cependant, les hématies résistent fortement à cette action; telles sont, en particulier, les hématies du Hérisson (<sup>3</sup>); nous avons étudié, dans les publications citées ci-dessous, les conditions de cette immunité naturelle.

Il était intéressant de rechercher si d'autres animaux hibernants présenteraient la même immunité. C'est ce que nous avons vu sur la Marmotte (*Arctomys Marmota*).

Il faut des dilutions de sérum d'Anguille comprises entre  $\frac{1}{50}$  et  $\frac{1}{20}$  pour que, dans des solutions de chlorure de sodium isotoniques, l'hémoglobine des globules de Marmotte diffuse légèrement au bout de 15 à 20 heures. La résistance de ces globules est donc très grande, puisque d'autres Rongeurs,

(<sup>1</sup>) J.-H. FABRE, *Annales des Sciences naturelles*, 1856 et 1863. — KARAWAIEW, *Zeitschrift f. wissenschaftliche Zoologie*, 1898. — ANGLAS, *Notes préliminaires et Thèse*, Paris, 1900. — MESNIL, *Comptes rendus Société de Biologie*, 1900. — TERRE, *Comptes rendus Société de Biologie*, 1900. — BERLESE, *Rivista di Patologia vegetale*, t. IX, 1901. — PEREZ, *Notes préliminaires et Thèse*, Paris, 1902.

(<sup>2</sup>) L. CAMUS et E. GLEY, *Comptes rendus*, 31 janvier 1898, p. 428, et *Arch. intern. de Pharmacodynamie*, t. V, 1898, p. 247-305.

(<sup>3</sup>) L. CAMUS et E. GLEY, *Comptes rendus*, 24 juillet 1899, p. 231, et *Ann. de l'Institut Pasteur*, t. XIII, 1899, p. 779-787.

le Lapin et le Cobaye par exemple, laissent encore diffuser leur hémoglobine, comme nous l'avons montré (*loc. cit.*), dans des solutions contenant  $\frac{1}{45000}$  de sérum d'Anguille.

Les hématies de la Marmotte ne sont pas plus résistantes au sérum de Chien qui, cependant, sur les animaux usuels de laboratoire, est beaucoup moins globulicide que le sérum d'Anguille; elles laissent, en effet, diffuser leur hémoglobine dans des dilutions du sérum de Chien à  $\frac{1}{20} - \frac{1}{10}$ , c'est-à-dire presque aux mêmes doses que le sérum d'Anguille.

Ces faits nous ont conduits à étudier comparativement l'action toxique générale de ces deux sérums sur la Marmotte. Nous avons vu dans nos recherches antérieures que le Hérisson, dont les hématies sont si résistantes, est notablement moins sensible à l'action toxique du sérum d'Anguille que le Lapin. Ainsi apparaissait, chez cet animal, une relation entre la résistance spéciale des hématies et la résistance générale de l'organisme. En était-il de même chez la Marmotte? Or, en injection intra-veineuse <sup>(1)</sup>, le sérum d'Anguille s'est montré plus toxique pour cet animal que pour tous ceux sur lesquels on en a jusqu'à présent étudié l'action. Des doses de  $0^{\text{cm}^3}, 2$  à  $0^{\text{cm}^3}, 1$  par kilogramme amènent en effet la mort en 5 à 6 minutes; il en est de même avec les doses de  $0^{\text{cm}^3}, 05$  et  $0^{\text{cm}^3}, 03$  par kilogramme; un animal encore est mort avec une dose de  $0^{\text{cm}^3}, 02$  (dix fois moindre que celle qui tue le Lapin), mais cette fois en quelques heures; un autre a résisté, sans avoir présenté de troubles, à une dose de  $0^{\text{cm}^3}, 01$ .

Au contraire, la Marmotte résiste parfaitement à l'injection intra-veineuse de  $5^{\text{cm}^3}$  et même de  $10^{\text{cm}^3}$  de sérum de Chien par kilogramme. Ainsi, quoique l'action globulicide de ce sérum soit presque identique à celle du sérum d'Anguille, il n'en existe pas moins entre ces deux liquides des différences profondes qui se manifestent par une différence considérable dans la toxicité générale, puisque nous avons observé des Marmottes qui ont résisté à des doses de sérum de Chien trois cents fois supérieures à la dose mortelle de sérum d'Anguille.

Ces expériences nous ont donc permis de dissocier les propriétés toxiques du sérum d'Anguille, mieux que nous n'avions pu le faire antérieurement (*loc. cit.*) au moyen du chauffage à  $56^{\circ}$  qui abolit l'action globulicide, mais qui diminue aussi, et dans une très forte mesure, l'action toxique générale. Celle-ci peut être séparée de la propriété hémolytique et, *vice versa*, comme nos expériences le prouvent, la résistance des hématies à ce poison n'implique nullement la résistance de l'organisme en général.

---

(1) Dans des expériences intéressantes, R. Blanchard (*Soc. de Biol.*, 13 juin 1903, p. 736) a déterminé la toxicité du sérum d'Anguille pour la Marmotte, mais par injection sous-cutanée; dans cette condition, ce liquide est trois à quatre fois moins toxique qu'en injection intra-veineuse chez le Lapin.

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la présence du venin dans les œufs de Vipère*. Note de M. C. PHISALIX, présentée par M. A. Chauveau.

Dans une précédente Communication <sup>(1)</sup> j'ai montré que les œufs de Crapaud contiennent une certaine quantité des principes actifs du venin, et j'ai admis que ces poisons spécifiques jouent un rôle important dans le développement de l'œuf et les phénomènes de l'hérédité. Pour donner plus de valeur à cette hypothèse, il était nécessaire de la corroborer par de nouveaux faits et de rechercher si, chez d'autres animaux venimeux, les principes caractéristiques du venin se fixaient aussi sur les œufs. Les expériences que j'ai faites à ce point de vue sur différentes espèces montrent qu'il en est réellement ainsi. La présente Note sera consacrée aux résultats obtenus avec les œufs de *Vipera aspis*. Chez ce reptile, l'ovaire commence à fonctionner à la fin de mars et, si l'on sacrifie des femelles vers la fin d'avril, on trouve, dans chaque ovaire, un chapelet formé de 5 à 10 ovules de grosseurs différentes et dont le grand axe varie de 2<sup>mm</sup> à 15<sup>mm</sup>. Après avoir sectionné l'enveloppe de l'ovule à l'une de ses extrémités, il suffit de presser légèrement à la surface pour en faire sortir le contenu; on obtient ainsi une purée épaisse légèrement jaune, à réaction faiblement acide, constituée en grande partie par le vitellus. Diluée dans l'eau et inoculée au cobaye, cette purée ovulaire détermine des accidents qui ont tous les caractères de ceux de l'intoxication par le venin lui-même.

C'est d'abord une action locale qui se manifeste par un gonflement accentué résultant d'un œdème hémorragique, puis les phénomènes généraux se succèdent comme dans l'envenimation vipérique, abaissement progressif de la température, suivi de troubles moteurs et respiratoires qui aboutissent à la mort.

La substance qui produit ces symptômes d'envenimation a des propriétés physiques identiques à celles du venin. Elle ne passe pas à la dialyse et s'atténue par l'action de la chaleur. C'est ce qui résulte des expériences suivantes :

*Expérience.* — Des ovules de vipère entourés de leur membrane d'enveloppe sont mis en macération pendant plusieurs jours dans de l'eau chloroformée; on les retire, on en extrait le contenu et on l'inocule au cobaye. Dans ces conditions, la purée vitel-

---

(1) *Comptes rendus*, 14 décembre 1903.



line est aussi toxique que si elle avait été fraîchement préparée, tandis que, au contraire, l'eau de macération est complètement inoffensive.

Les principes actifs ne dialysent donc pas à travers la membrane d'enveloppe de l'ovule. Aussi ne diffusent-ils que très lentement dans les tissus et, quand la dose est suffisante pour amener une mort rapide, on en retrouve la plus grande partie intacte au point d'inoculation.

*Expérience.* — On inocule, dans le péritoine d'un cobaye de 290<sup>g</sup>, 4<sup>cm</sup><sup>3</sup>,5 d'une émulsion contenant 2<sup>cm</sup><sup>3</sup>,5 de vitellus de vipère. Après la mort, qui arrive en 1 heure 30 minutes, on extrait 4<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'épanchement que l'on injecte dans l'abdomen d'un cobaye de 420<sup>g</sup>. La température s'abaisse progressivement de 39,6 à 33,2 et l'animal succombe en 6 heures avec tous les symptômes de l'envenimation.

Sous l'influence du chauffage, l'émulsion vitelline s'atténue d'autant plus que la température s'élève davantage. Sa virulence n'est pas modifiée à 58°-60°. Ce n'est qu'à partir de 70° que l'action de la chaleur devient manifeste; à 80°, les principes toxiques sont rapidement détruits.

*Expérience.* — 4<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'émulsion contenant 2<sup>cm</sup><sup>3</sup> de vitellus ont été maintenus dans un bain à 80° pendant 20 minutes, puis inoculés dans la cavité péritonéale d'un cobaye de 190<sup>g</sup>. Or l'animal, qui aurait succombé très rapidement si l'émulsion n'avait pas été chauffée, n'a éprouvé aucun symptôme d'envenimation.

La quantité de vitellus nécessaire pour déterminer la mort par injection sous-cutanée est de 2<sup>cm</sup><sup>3</sup> et les ovules contenus dans l'ovaire d'une vipère de taille moyenne fournissent à peu près cette quantité vers la fin du mois d'avril. La quantité de sang nécessaire pour produire les mêmes effets dans les mêmes conditions est à peu près le double. Les ovules fixent donc les principes actifs du venin qui circule dans le sang, et la quantité de venin qu'ils accumulent dans leur protoplasma s'accroît à mesure qu'ils augmentent de volume. Les petits ovules longs de 2<sup>mm</sup> à 4<sup>mm</sup> n'en contiennent encore qu'une très faible quantité. Aucun autre organe ne fixe ainsi le venin; le foie, le pancréas, les glandes thyroïdes, le thymus, inoculés en quantité équivalente à celle des ovules, n'ont déterminé aucun symptôme d'envenimation.

En résumé, au moment de l'ovogénèse chez la vipère, les principes actifs du venin s'accumulent dans les ovules. Il est probable que d'autres substances spécifiques passent aussi du sang dans l'ovule et que ces substances, de même que le venin, interviennent dans le développement de l'œuf. S'il en est ainsi, les phénomènes mécaniques de l'ontogénèse seraient accom-

pagnés de phénomènes chimiques qui joueraient un rôle essentiel dans la formation des organes et dans le mécanisme de l'hérédité.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur le problème dit du travail statique : démarrage; considérations générales.* Note de M. ERNEST SOLVAY, présentée par M. Dastre.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> j'ai montré l'avantage qu'il y a à substituer à la notion de travail statique la notion d'énergie de sustentation, énergie dépensée sans effet utile pour l'élévation, lorsqu'un moteur cinétique à action continue et d'une puissance disponible constante  $W$  élève lentement une charge de poids  $p = mg$ , c'est-à-dire avec une vitesse  $v_c$ , plus petite que la vitesse normale  $v_n$ , qui correspond à l'utilisation intégrale de la puissance du moteur; cette dernière vitesse peut s'exprimer par la formule  $v_n = \frac{W}{p} = \frac{v_0}{2} \times \frac{P}{p}$ , en désignant par  $P$  le poids de ce que j'ai appelé le *jet représentatif du moteur*, et par  $v_0$  la vitesse qui, après le temps  $t$  de chute, correspond à la hauteur  $h$  du jet moteur.

Je voudrais aujourd'hui dissocier les deux termes de la dépense énergétique : énergie de sustentation et travail d'élévation durant la phase initiale du mouvement ascensionnel de la charge, phase de démarrage, pendant laquelle la masse est progressivement amenée par l'action du moteur à passer du repos à la vitesse ascensionnelle de régime.

Considérons d'abord le cas où cette vitesse de régime est la vitesse normale définie ci-dessus. Cette vitesse, quelle que soit d'ailleurs sa direction, pourrait être acquise naturellement par une chute libre de la masse  $m$ . La hauteur de cette chute serait

$$h_n = \frac{v_n^2}{2g} = \frac{1}{2g} \frac{W^2}{p^2} = \frac{1}{2g} \frac{v_0^2}{4} \frac{P^2}{p^2} = \frac{1}{4} h \frac{P}{p},$$

et la vitesse  $v_n$  serait acquise après une durée égale à

$$t_n = \sqrt{\frac{2h_n}{g}} = \frac{1}{g} \frac{W}{p} = \frac{1}{g} \frac{v_0}{2} \frac{P}{p} = \frac{1}{2} t \frac{P}{p}.$$

En vertu du principe d'assimilation aux jets fluides que j'ai exposé précédemment, ces éléments serviront à définir le jet représentatif du démarrage et il va de soi que cette durée et cette hauteur seront celles qui devront être attribuées à l'acte du démar-

---

(1) *Comptes rendus*, 15 mai 1905.

rage, si celui-ci est effectué, soit par un moteur fonctionnant dans les conditions théoriques normales ci-dessus définies, soit par un *ressort normal* construit de manière à emmagasiner graduellement l'énergie de la masse en voie de chute pour la restituer graduellement en sens inverse à la détente. Les éléments temps et hauteur du démarrage normal sont ainsi définis. Quant à la dépense d'énergie, puisque c'est par l'action du moteur de puissance  $W$  que le démarrage s'effectue, elle est égale à

$$E = W \times t_n = \frac{1}{g} \frac{W^2}{p} = m v_n^2 = \frac{1}{2} P h.$$

Si l'on remarque que cette énergie s'emploie simultanément à communiquer à la charge la vitesse  $v_n$  et à élever cette charge à la hauteur  $h_n$ , l'on constate que pendant la période du démarrage normal la moitié de l'énergie totale  $m v_n^2$  mise en jeu par le moteur se potentialise, en produisant un *travail*  $p h_n$  d'élévation, tandis que l'autre moitié s'emmagasine à l'état cinétique sur la charge, lui communiquant la force vive  $\frac{1}{2} m v_n^2$ , qu'elle conservera intégralement pendant toute la période de régime. Cette force vive pourra être restituée en travail au moment où cessera l'action du moteur, la vitesse  $v_n$  permettant à la charge de s'élever à la hauteur  $h_n$  et de potentialiser ainsi l'énergie résiduelle. Le démarrage normal, comme l'élévation normale en régime, ne comporte donc définitivement aucune énergie de sustentation. Le rendement est en réalité égal à l'unité.

Ce n'est pas ce qui arrive dans le cas de l'élévation lente par le moteur considéré, quand le démarrage a pour effet de produire une vitesse de régime  $v_e < v_n$ . La hauteur de démarrage est, comme précédemment, la hauteur de chute  $h_e$  correspondant à cette vitesse; mais le temps du démarrage  $t_d$ , effectué dans ces conditions avec une moindre puissance effective  $W' = p v_e$ , est  $t_d = t'_n \times \frac{W}{W'} = \frac{1}{g} \frac{W}{p} = t_n$ . L'énergie totale dépensée est donc la même que dans le cas du démarrage normal, mais elle comprend, outre le travail d'élévation effectué  $p h_e$  et la force vive  $\frac{1}{2} m v_e^2$  communiquée à la charge, une énergie de déviation  $E_s$  donnée par la relation

$$m v_n^2 = p h_e + \frac{1}{2} m v_e^2 + E_s,$$

d'où

$$E_s = m (v_n^2 - v_e^2).$$

Il en résulte pour le rendement la valeur  $\frac{v_e^2}{v_n^2}$ , expression dont le sens est conforme aux données courantes de l'observation, aussi bien mécanique que physiologique : les démarrages les plus rapides étant notoirement les plus économiques.

Pour résumer notre point de vue d'ensemble, si l'on considère non plus l'énergie, mais une unité que nous appellerons *cinétie* et qui représente une quantité de mouvement multipliée par un temps de chute  $\theta$ , on a les identités suivantes, dont nous dissocions les termes en leurs éléments différents suivant la position du point :

$$(A) m v_0 \theta = m \theta v_0 = m \theta g \theta = \begin{cases} (B_1) M g \theta = M v_0 = (B_2) M v_u \theta, \\ (C) M g \theta = P \theta. \end{cases}$$

Les cinéties (A) de jets fluides, les cinéties ( $B_1$ ) et ( $B_2$ ) de masses solides  $M = m\theta$ , les cinéties potentielles (C) de masses solides sont transformables les unes dans les autres. Si (A) est continu, ( $B_2$ ) et (C) seront également continus. On peut obtenir (C) directement avec (A) déviant à angle droit au-dessous de M; indirectement ( $B_1$ ) et (C) avec (A) par l'intermédiaire d'un moteur cinétique à action continue, ainsi que nous l'avons montré ci-dessus pour ( $B_1$ ).

Les formules de la présente Note et des précédentes ainsi que les points de vue dont elles découlent, points de vue qui devront être développés ultérieurement, nous paraissent apporter à la question controversée du travail statique une base théorique dont il sera possible notamment de rapprocher les données empiriques de l'énergétique musculaire.

MÉDECINE. — *Traitement du cancer cutané par le radium.*

Note de MM. JULES REHNS et PAUL SALMON, présentée par M. E. Roux.

Il est démontré que, avec le radium comme avec les rayons Röntgen, on provoque la résorption de cancers superficiels. Mais actuellement, l'emploi du radium semblait réservé aux tumeurs peu volumineuses, et en particulier aux épithéliomes bénins (<sup>1</sup>), l'épithéliome perlé par exemple. On peut, en réalité, s'adresser à des cancers véritables mesurant par exemple 4<sup>cm</sup> de diamètre.

Chez un malade porteur d'un épithéliome de la lèvre inférieure, épithéliome de 2<sup>cm</sup> de diamètre, le néoplasme s'est résorbé après huit séances d'application de notre boîte de bromure de radium. Finalement, le résultat thérapeutique et esthétique paraît remarquable; une cicatrice à peine apparente marque sa trace sur la lèvre non déformée.

Après ce succès, nous avons abordé le traitement d'une tumeur plus volumineuse. Il s'agissait d'un cancer de l'aile du nez chez une femme âgée, cancer du diamètre de 3<sup>cm</sup>,5. C'était un épithéliome épais, bourgeonnant, dont la nature cancéreuse épithéliomateuse se prouvait et par l'adénopathie sous-maxillaire, et par l'examen histologique pratiqué sur un fragment enlevé par biopsie. La malade, ajoutons-le, avait refusé toute intervention chirurgicale.

La disparition de la tumeur a nécessité environ 76 jours de traitement, soit 14 séances d'application de radium. Finalement, la cicatrice apparaît souple, légèrement pigmentée, l'aile du nez a repris un aspect normal.

---

(<sup>1</sup>) JULES REHNS et PAUL SALMON, *Action du radium sur les épithéliomes bénins* (Soc. de Biologie, 1904).



A propos de ces deux cas, nous désirons faire un certain nombre de remarques.

Tout d'abord, la période de traitement, 2 à 3 mois, laisserait le cancer libre de s'accroître, de se généraliser; cette objection est faite par les chirurgiens, partisans de l'intervention hâtive, rapide. Dans les deux cas observés par nous, la tumeur a régressé lentement, et localement le résultat a été parfait. Cependant, nos deux malades, avant le début du traitement, étaient porteurs de ganglions lymphatiques cancéreux. Et chez la malade au cancer de l'aile du nez, un petit nodule sous-cutané s'est formé, au cours du traitement, au voisinage du ganglion sous-maxillaire envahi.

De plus, les séances nécessitaient une mise en place de la boîte au radium pendant un temps qui variait de 15 minutes à 1 heure. Le radium appliqué pendant un laps de temps aussi considérable n'a produit ni douleur, ni gangrène des tissus, ni radiodermite prolongée au voisinage, ni aucun autre signe d'inflammation. Or, sur la peau saine, cette même quantité de radium produisait, après 3 minutes d'application, une rougeur marquée.

On doit se demander si l'on aurait pu abrégé la durée du traitement, soit en prolongeant le temps d'application de la substance radioactive, soit en multipliant le nombre des séances, soit en employant une dose de bromure de radium d'un poids plus élevé, d'une activité plus grande. Si nous avions eu une plus grande quantité de sel de radium à notre disposition, le malade aurait-il guéri plus vite? Ou, en d'autres termes, la guérison peut-elle s'accélérer en raison directe de la puissance du produit radioactif? Ceci n'est nullement évident. Il est possible que l'on puisse gagner quelques jours, mais il faut remarquer que la tumeur cancéreuse ne disparaît pas brusquement, rapidement. Elle semble se résorber, se replier sur elle-même. Après deux semaines, pendant lesquelles le néoplasme reste stationnaire, après une période pendant laquelle les effets radioactifs paraissent s'accumuler, la tumeur diminue de volume. Cette diminution une fois commencée marche assez vite; c'est ainsi qu'une tumeur de 3<sup>cm</sup>, 5 de diamètre, après 14 jours, mesurait 2<sup>cm</sup>, 4, et 7 jours après, 2<sup>cm</sup>.

Les avantages du traitement des néoplasmes cutanés par le radium et les rayons Röntgen par rapport à la méthode chirurgicale sont comparables. Il en est ainsi, par exemple, pour la cicatrice obtenue, restaurant à peu près la forme antérieure de la région. La douleur, l'infection locale, les hémorragies, sont bientôt supprimées.

Comparée aux appareils fournisseurs de rayons Röntgen, la boîte de

radium constitue un appareil plus aisément maniable et d'une activité constante. L'emploi du radium est à la portée de tout médecin, qui n'a pas à se préoccuper comme avec les rayons X de la nature et de l'intensité du courant électrique, de l'état hygrométrique de l'atmosphère, etc. Nous avons pu confier la boîte de radium au malade qui, devant une glace, surveillait l'application de l'appareil. Nous nous sommes bornés à mesurer le temps de pose; nous fixions en outre soigneusement les points d'application de la boîte de radium.

A la campagne, dans les petites villes, où l'on ne peut aisément se servir des appareils à rayons Röntgen, à la campagne, où les médecins hésitent à recourir à l'intervention sanglante, où les cancroïdes et cancers cutanés ne sont pas rares, il serait avantageux que l'on puisse prêter aux praticiens (puisque substance presque inusable) une dose active de cette substance précieuse. Devant la facilité d'emploi du radium, et étant donnée la sensibilité des épithéliomes cutanés aux applications locales de substance radioactive, on ne peut que regretter que le radium, à cause de son prix élevé, ne puisse actuellement rentrer dans la pratique médicale courante.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence d'un remarquable gisement pliocène à Tétouan (Maroc)*. Note de MM. **LOUIS GENTIL** et **A. BOISTEL**, présentée par M. A. de Lapparent.

Un seul gisement néogène a été signalé, jusqu'ici, sur les côtes du Rif, au Maroc; il a été découvert par M. Oskar Lenz aux abords de la ville de Tétouan (<sup>1</sup>). L'illustre explorateur en a fait une description et donné une liste d'une trentaine de Mollusques dressée par l'éminent paléontologiste Th. Fuchs, d'après les matériaux recueillis. Ce dernier rapproche cette faune de celle de Lapugy (Hongrie méridionale) et la place au niveau miocène du deuxième étage méditerranéen.

Lors d'un récent voyage au Maroc, l'un de nous (Louis Gentil) a eu l'occasion d'explorer les environs de Tétouan en compagnie de M. Gaston Buchet, chargé de mission par le Ministère de l'Instruction publique; il a recueilli, dans le gisement même fouillé par M. Oskar Lenz, les éléments d'une importante faune.

---

(<sup>1</sup>) *Beiträge zur Kenntniss der Tertiärbildungen in Nord und Westafrika* (Verh. d. k. k. geologischen Reichsanstalt, Wien). 1883, p. 225-229.

Nous nous proposons, par la présente Note, d'indiquer sommairement les caractères de cette faune et les conclusions que nous suggère son examen, qui sont en parfaite harmonie avec l'observation stratigraphique de ce remarquable horizon fossilifère.

Au voisinage immédiat de la ville de Tétouan, dans la vallée de l'oued Bou Sfiha, se montrent, appuyées sur le massif primaire et jurassique du Djebel Dorsa, la succession des assises suivantes, en allant de bas en haut :

- 1<sup>o</sup> Banc de poudingue à galets de roches primaires et jurassiques (2<sup>m</sup> à 3<sup>m</sup>);
- 2<sup>o</sup> Argiles bleues, un peu sableuses, avec intercalation de lits de sables (20<sup>m</sup> à 30<sup>m</sup>);
- 3<sup>o</sup> Grès calcaireux jaunes ou brunâtres souvent friables (20<sup>m</sup> à 30<sup>m</sup>).

Les poudingues renferment quelques fossiles; seule une Huître épaisse, du type *Ostrea Velaini* Mun. Chalm., s'y montre assez bien conservée.

Les argiles bleues renferment des grains de quartz et de très petites lamelles de mica, qui leur donnent parfois une consistance sableuse; elles se délitent superficiellement en prenant une teinte ocracée. Les restes de Mollusques, déjà abondants dans les argiles assez pures pour être exploitées comme terre à poteries, pullulent à certains niveaux sableux, au point de former de véritables faluns.

La faune de Tétouan, essentiellement marine, est très riche; le nombre des espèces actuellement reconnues atteint le chiffre considérable de 200. Ce sont, en majorité, des Lamellibranches et des Gastropodes auxquels se joignent des dents de Squales, des Crustacés, des Polypiers, des Bryozoaires, des Foraminifères.

Nous pouvons citer parmi les espèces les plus importantes :

*Arca diluvii* Lk., *A. lactea* L., *A. pectinata* Broc., *Pecten benedictus* L., *P. complanatus* Sow., *P. bollenensis* Font., *P. scabrellus* Lk., *P. opercularis* L., *P. varius* L., *P. pusio* L., *P. cristatus* Bronn, *Radula inflata* Chemn., *Cardita rufescens* Lk., *Lucina spinifera* Mont., *L. borealis* L., *Jagonia reticulata* Poli, *Cardium multicastratum* Broc., *C. papillosum* Poli, *C. cyprium* Broc., *Venus verrucosa* L., *V. multicastrata* Lk., *V. ovata* Penn., *Circe minima* Mont., *Venerupis irus* L., *Psammobia færoensis* Chemn., *Ps. uniradiata* Broc., *Corbula gibba* Oliv., *C. revoluta* Broc., *Chenopus Uttingerianus* Risso, *Ch. pes pelicani* L., *Turritella vermicularis* Br. var., *Natica helicina* Broc., *N. Josephina* Risso, *Vermetus intortus* Lk., *Erato laevis* Don., *Morio echinophora* L., *Triton affine* Desh., *Ranella marginata* Martin. (forme dépourvue d'ornements), *Fasciolaria acanthiophora* Font., *Nassa olathrata* Bonn., *Columbella semicaudata* Bon., *C. tetragonostoma* Font., *Murex spinicosta* Bronn, *Mitra scrobiculata* Broc., var. *Massoti* Font., *M. striatula* Broc., *Ancilla obsoleta* Broc., *Surcula dimidiata* Broc., *Pleurotoma turricula* Broc., *Drillia Alionii* Bell., *Bathytoma cataphracta* Broc., *Pseudotoma intorta* Broc., *Terebra fuscata* Broc., *Conus Brocchii* Bronn, *Ringicula Grateloupi* Mich., *R. Gaudryi* Morlet, *Dentalium sexangulum* Schröt., etc. etc.

Cette faune ne peut, comme l'a pensé M. Fuchs, être classée dans le deuxième étage méditerranéen; elle appartient incontestablement au Plaisancien.

L'association de *Turbo tuberculatus*, *Ranella marginata*, *Turritella vermicularis*, *Chenopus Uttingerianus* et *Pecten bollenensis* suffit à caractériser les couches les plus inférieures du Pliocène.

La faune des argiles bleues de Tétouan offre des analogies frappantes avec celles de Millas et du Boulou, dans le Roussillon; de Los Tejares, aux environs de Malaga, en Espagne; du Sahel d'Oran, des Trois Palmiers et de Douéra, en Algérie.

L'assise gréseuse qui surmonte les argiles renferme beaucoup moins de fossiles, parmi lesquels *Pectunculus bimaculatus* Poli, et des Huitres; M. Fuchs y a signalé des *Pecten*, *Turritella vermicularis* et *Ranella marginata*.

Le Pliocène de Tétouan s'appuie sur le flanc oriental de la chaîne primaire et jurassique qui s'étend au nord de la ville en prolongeant la chaîne du Rif. Il forme une bande littorale laissant surtout affleurer les grès supérieurs dans le Haouz jusqu'au voisinage du Ras Tarf. Les argiles fossilifères apparaissent principalement à proximité de la chaîne précédente par suite du relèvement des couches au bord du bassin. Enfin le Pliocène pénètre assez profondément vers l'ouest, à plus de 15<sup>km</sup> des côtes, dans la coupure de la chaîne par la vallée de l'oued Bou Sfiha.

Un coup d'œil jeté sur le Maroc septentrional, figuré sur la *Carte géologique internationale d'Europe*, semblerait indiquer qu'il y avait, de ce côté, à l'époque miocène, une communication avec l'Océan. Une telle communication existait, on le sait, par le détroit Nord-Bétique, comme il y avait, vraisemblablement aussi, un détroit Sud-Rifain, mais rien d'analogue ne pouvait exister à la latitude de Tétouan. D'ailleurs la *Carte géologique internationale d'Europe* est à modifier profondément de ces côtés, comme pour beaucoup d'autres régions marocaines: l'un de nous le montrera assez prochainement.

Quoi qu'il en soit, les couches pliocènes de Tétouan méritent une étude attentive qui ajoutera une page intéressante à l'Histoire de la Méditerranée occidentale.

Nous croyons pouvoir, dès maintenant, admettre que la mer Plaisancienne pénétrait, comme à Malaga et à Millas, dans un golfe assez étroit au bord de l'emplacement duquel s'élèvent, aujourd'hui, les minarets pittoresques de la ville sainte du Rif.



PALÉONTOLOGIE. — *Existence d'une faune saumâtre dans les sables de l'argile plastique d'Issy (Seine)*. Note de M. L. CAYEUX, présentée par M. Marcel Bertrand.

On sait que le niveau de sable qui divise l'argile plastique des environs de Paris en glaises et fausses glaises renferme de la pyrite et du fer carbonaté. Mon attention a été appelée l'année dernière, dans la grande carrière d'Issy, sur des rognons pyriteux paraissant contenir des débris de test de Mollusques. Les recherches dont cette observation a été le point de départ ont abouti à la découverte d'échantillons riches en débris de coquilles et passant même à de vraies lumachelles.

Le sulfure de fer est disséminé dans le sable sous forme de rognons, le plus souvent de plaques irrégulières, mesurant jusqu'à 0<sup>m</sup>,30 de longueur.

Au moment de leur extraction, les nodules sont incrustés de sable, et ne montrent aucun vestige de fossiles; une longue exposition à la pluie fait apparaître de nombreux débris de Mollusques.

La plupart des rognons sont fossilifères. Les formes dominantes sont des Lamelli-branches. Les Cyrènes abondent et appartiennent certainement à plusieurs espèces; les seuls individus déterminables se rapportent à *Cyrena cuneiformis*.

Les exemplaires de Gastéropodes sont beaucoup moins fréquents; ce sont des *Potamidés* et des *Mesalia* dont l'état de conservation ne permet pas de fixer les espèces.

Il résulte de ces données que les sables en question (sables d'Auteuil) correspondent à un épisode nettement saumâtre, et qu'une lagune saumâtre s'est étendue jusqu'au sud de Paris vers la fin du Sparnacien.

Beaucoup de plaques et de rognons de pyrite sont traversés par des filets charbonneux parfois très abondants. La présence de débris végétaux se traduit souvent à la surface des échantillons par des proéminences en forme de bâtonnets pyriteux, simples ou ramifiés, dont plusieurs sont fistuleux. Ces bâtonnets dégagés par l'érosion pluviale atteignent au plus 2<sup>cm</sup> de longueur; ils sont couchés sur les nodules ou dressés de manière à lui donner un aspect hérissé. Ils produisent par places un véritable feutrage qui constitue à lui seul la plus grande partie de la roche.

Le test des Mollusques est pyriteux. Quant aux nodules, ils sont très riches en grains de quartz anguleux; ce sont en réalité des rognons de grès à ciment de marcassite. Les éléments de quartz sont loin d'être juxtaposés; la distance qui les sépare aujourd'hui est telle qu'il faut admettre l'existence d'une gangue pour les maintenir en place à l'origine même du dépôt. La substitution de la pyrite au calcaire des coquilles, observée sur une grande échelle, permet de supposer que le premier ciment était partiellement calcaire. Les nombreux débris végétaux pyritisés qui font corps avec la roche, en perdant leur individualité dès qu'ils pénètrent à l'intérieur des nodules, me paraissent

signifier que des détritux végétaux s'ajoutaient au calcaire pour constituer la première gangue. Le ciment actuel résulterait ainsi d'une substitution de la marcassite à du calcaire et à des matières organiques.

Les échantillons de pyrite s'altèrent très rapidement quand ils sont débarrassés de la masse de sables qui les enveloppe. Ils s'hydratent, s'oxydent et abandonnent notamment une variété de sulfate de fer hydraté, la *mélantérite* ( $\text{Fe SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ) sur laquelle M. Lacroix a déjà appelé l'attention. Les fossiles se recouvrent en quelques jours d'efflorescences blanches et sont rapidement détruits.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur l'origine des éolithes*. Note de M. MARCELLIN BOULE, présentée par M. Albert Gaudry.

Depuis quelque temps la question de l'existence de l'Homme dans nos pays pendant l'ère tertiaire, basée sur des silex portant des traces d'un travail intentionnel, préoccupe vivement les préhistoriens sur de nombreux points du globe, en France, en Angleterre, en Allemagne, en Russie, en Égypte, dans l'Inde, etc.

D'après un éminent géologue belge, M. Rutot, qui s'est placé à la tête de ce nouveau mouvement, il faut ajouter à la période paléolithique et à la période néolithique, une période plus ancienne qu'on a nommée *éolithique*. Celle-ci ne comprend aucun type taillé *de forme intentionnelle*, mais seulement des formes naturelles, utilisées directement. On a donné à ces outils primitifs et grossiers le nom d'*éolithes*. On croit les reconnaître à la présence de *retouches*, c'est-à-dire de petits éclats enlevés comme d'une façon systématique, suivant les besoins, ou résultant de l'utilisation.

Une quantité énorme d'éolithes se trouvent dans les graviers quaternaires, mélangés avec des instruments de formes déterminées et classiques. M. Rutot a décrit, dans les graviers du Nord de la France et de la Belgique, plusieurs industries de ce genre : l'industrie *reutélienne*, l'industrie *mafflienne*, l'industrie *mesvinienne*, etc. Mais ces objets se rencontrent également dans des terrains beaucoup plus anciens ; les pierres éclatées de l'Oligocène de Thenay, du Miocène d'Otta et d'Aurillac, du Pliocène d'Angleterre, etc., sont des éolithes. Et, ici, la question devient beaucoup plus grave, puisque les adeptes des théories nouvelles s'appuient sur ces faits pour admettre l'existence de l'Homme ou de son précurseur immédiat pendant l'ère tertiaire.

Je n'ai pas cessé, depuis 20 ans, de combattre ces théories ; d'abord parce qu'il m'a paru imprudent d'admettre l'existence de l'Homme tertiaire en l'absence de tout

témoignage direct, c'est-à-dire en l'absence de tout document ostéologique; ensuite parce que j'ai toujours été convaincu que les éolithes sont dus à des causes naturelles. J'avais eu l'occasion, en effet, d'en rencontrer dans toutes les alluvions anciennes de caractère torrentiel et renfermant des cailloux de silex. En Auvergne et dans le Velay, au cours de mes explorations pour le Service de la Carte géologique, j'en avais trouvé sur un grand nombre de points, au milieu de couches oligocènes ou miocènes occupant des milliers de kilomètres carrés d'étendue. Je me demandais comment on pourrait instituer des expériences pour résoudre le problème des éolithes, lorsque M. Laville, préparateur à l'École des Mines, nous a mis en présence, M. Cartailhac, correspondant de l'Institut, le Dr Obermaier et moi, de telles expériences réalisées par hasard et journellement dans un établissement industriel.

Il y a, dans la commune de Guerville, près de Mantes, une usine qui fabrique du ciment en mélangeant de la craie et de l'argile plastique. La craie renferme, comme toujours, des rognons de silex qui sont rejetés par l'exploitation. Des wagonnets la transportent de la carrière à l'usine contiguë et la déversent, avec une certaine quantité d'argile, dans des bassins circulaires dits *délayers*. Ces cuves ont environ 5<sup>m</sup> de diamètre et 1<sup>m</sup>,40 de profondeur. L'eau qui les alimente arrive par des conduits et ressort par des tamis latéraux en entraînant les parties les plus fines du mélange de craie et d'argile. L'eau est mise en mouvement au moyen d'une roue horizontale, située au-dessus de la nappe liquide, mais aux rayons de laquelle sont suspendues des herses en fonte plongeant dans l'eau; la vitesse de rotation de cette roue à la circonférence est d'environ 4<sup>m</sup>.

L'eau est ainsi animée d'un mouvement tourbillonnaire qui entraîne, non seulement les particules crayeuses et argileuses, mais encore un certain nombre de silex qui ont échappé à l'attention des carriers et ont été versés dans les délayers avec la craie. Ces silex sont donc soumis à des chocs mutuels, très nombreux pendant une période de 29 heures. Lorsque l'appareil est arrêté, les cailloux demeurent au fond du bassin où ils sont recouverts d'un enduit crayeux. On les retire des cuves pour les laver et les mettre en tas, car ils servent à fabriquer du béton.

Or ces cailloux de silex, qui ont subi dans les délayers les actions dynamiques d'un tourbillon artificiel comparables de tous points aux actions dynamiques d'un cours d'eau torrentiel, offrent tous les caractères des anciens graviers de rivières; il est facile d'y retrouver, en quelques minutes de recherches, toutes les formes les plus caractérisées d'éolithes, celles qui sont données comme typiques. Mes compagnons et moi avons pu faire une collection de silex admirablement *retouchés*, identiques aux pierres nommées par M. Rutot : percuteurs, rabots, silex à encoches, etc. Nous avons également recueilli des cailloux présentant le cône de percussion regardé, en général, comme la marque infallible de la taille intentionnelle.

PALÉONTOLOGIE. — *Figurations du Lion et de l'Ours des cavernes et du Rhinocéros tichorhinus sur les parois des grottes par l'Homme de l'époque du Renne.* Note de MM. CAPITAN, BREUIL et PEYRONY, présentée par M. Albert Gaudry.

Nous avons eu l'honneur, dans diverses Communications, d'exposer à l'Académie les premiers résultats de nos investigations dans plusieurs grottes de la Dordogne, sur les parois desquelles nous avons découvert de nombreuses gravures et peintures exécutées par les Hommes de l'époque du Renne. Nous avons continué ces recherches. Elles ont amené la découverte de plusieurs figures d'animaux intéressantes à divers titres. En effet, ces figures sont assez complètes et assez précises dans leurs détails, pour qu'il soit possible de déterminer les espèces auxquelles appartiennent les animaux figurés.

C'est ainsi que nous avons pu recueillir une trentaine de représentations gravées du Mammouth, bien caractérisé par son front bombé, son crâne élevé, les longs poils dont il était recouvert et que certaines figures montrent, traînant par terre, sous le ventre. C'est là une indication nette, par l'épaisseur de la toison dont il était recouvert, de la température très froide qui devait régner alors. On sait d'ailleurs que les Mammouths, découverts presque entiers dans les terres gelées de la Sibérie, étaient très poilus.

Certaines représentations sont inédites. Tel est le cas pour deux gravures se rapportant certainement à des félins. La première existe dans le fond de la grotte de Font-de-Gaume sur les parois d'un fort étroit passage et à 3<sup>m</sup> de hauteur. L'animal représenté tout entier est nettement caractérisé par la forme de sa tête, l'aspect de son corps, sa longue queue relevée, ses pattes courtes. Ses dimensions sont : 95<sup>cm</sup> de longueur et 37<sup>cm</sup> de hauteur. Il fait partie d'un groupe semblant former un véritable tableau. Devant lui, en effet, et lui faisant face, sont gravés quatre chevaux admirablement dessinés. Comme le félin est figuré notablement plus gros que les chevaux, on peut supposer qu'il s'agit là de la représentation d'un *Felis leo* var. *spelæa*.

Une autre gravure (celle-ci sur les parois de la grotte des Combarelles) figure aussi un félin dont seule la partie antérieure est visible (65<sup>cm</sup> de longueur sur 42<sup>cm</sup> de hauteur), le reste disparaissant sous la stalagmite. Les caractères de la forte musculature de la face sont typiques. Sa représentation est bien plus soignée dans ses détails que celle du félin entier.



D'ailleurs, ces deux figures se complètent et s'expliquent l'une par l'autre.

Sur les parois des Combarelles, également, nous avons relevé une figure profondément gravée et qui représente, tout entier, un Ours. C'est une bête lourde, trapue, à grosses pattes, à front bombé. On peut admettre que c'est la représentation fidèle de l'*Ursus spelæus*, réalisant bien l'idée que s'en faisaient les paléontologistes d'après l'examen de ses os. Cette image mesure 60<sup>cm</sup> de longueur sur 45<sup>cm</sup> de hauteur.

Enfin nous signalerons une figure peinte au trait rouge, dans le fond de la grotte de Font-de-Gaume, non loin du groupe du Félin et des Chevaux et à 2<sup>m</sup> environ de hauteur, derrière une saillie de rocher qui la dissimulait si bien que nous avons été longtemps avant de la découvrir. Elle représente, également tout entier, un Rhinocéros bicolore. Il mesure 68<sup>cm</sup> de longueur sur 33<sup>cm</sup> de hauteur au garrot. Une sorte de crinière de poils courts est figurée sur le haut de la tête. On voit l'indication de poils également sous le maxillaire inférieur, sur le dos, à l'extrémité des pattes et au-dessous du ventre qui traîne presque à terre. La forme du museau et celle de la tête, beaucoup plus allongée que celle des rhinocéros actuels, sont tout à fait caractéristiques. Les deux cornes sont très bien indiquées : l'antérieure plus longue notablement et plus large que la postérieure. On reconnaît ainsi dans cette figure le *Rhinoceros tichorhinus* avec sa toison, comme celle des sujets découverts dans les terres glacées quaternaires de l'extrême nord sibérien.

Ces diverses figures ont un réel intérêt de nouveauté. C'est ainsi, par exemple, que jusqu'ici on ne connaissait aucune représentation de Félin et de Rhinocéros entiers et qu'on supposait même que le *Rhinoceros tichorhinus* n'existait plus à la fin de l'époque du Renne.

M. FARID BOULAD adresse une Note *Sur une détermination rapide des moments d'inertie*.

M. DUSSAUD adresse une Note sur un *Nouveau procédé d'amplification des sons*.

A 3 heures trois quarts l'Académie se forme en Comité secret.

## COMITÉ SECRET.

La Section de Physique présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante par le décès de M. A. Potier :

En première ligne . . . . .	M. PIERRE CURIE.
En seconde ligne, par ordre alphabétique . . . . .	{ MM. BOUTY.
	{ GERNEZ.
	{ PELLAT.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 4 heures.

M. B.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 19 JUIN 1905.

*Science et libre pensée*, par M. BERTHELOT, Sénateur, Membre de l'Académie française, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. Paris, Calmann-Lévy, 1905 ; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

*De l'expérience de traction transversale appliquée à l'étude de la résistance de l'eau à la marche des flotteurs*, par L.-E. BERTIN, Membre de l'Institut. (Extr. des *Memorie della Pontificia Accademia romana dei Nuovi Lincei*, vol. XXIII.) Rome, 1905 ; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

*Travaux géodésiques et magnétiques aux environs de Tananarive*, par le R. P. COLIN, Correspondant de l'Institut. (Extr. des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXL, p. 1219 ; séance du 8 mai 1905.) Paris, Gauthier-Villars ; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

*Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine, ein Hilfsbuch bei mikroskopischen Gesteinsstudien* ; Bd. I, zweite Hälfte : *Die petrographisch wichtigen Mineralien*, von H. ROSENBUSCH und E.-A. WÜLFING ; zweite Hälfte : *Spezieller Teil*, vierte neu bearbeitete Auflage, von H. ROSENBUSCH. Stuttgart, E. Schweizerbart, 1905 ; 1 vol. in-8°. (Hommage de M. H. Rosenbusch, Correspondant de l'Institut.)

M. BERTIN présente au nom de l'auteur les deux Opuscules suivants pour le concours du prix de Mécanique :

*Les théories du choc et l'expérience*, par le Comte DE MAUPEOU D'ABLEIGES. Paris, Gauthier-Villars, 1903; 1 fasc. in-8°.

*Déformations des solides sous l'action des forces parallèles*, par le Comte DE MAUPEOU D'ABLEIGES. Paris, Gauthier-Villars, 1904; 1 fasc. in-8°.

*Les travaux de Millon sur les blés*, par A. BALLAND. Paris, H. Charles-Lavauzelle, s. d.; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Berthelot, pour le concours du prix Binoux.)

*Experiments on the fusibility of blast-furnace slags*, by O. BOUDOUARD. Iron and Steel Institute; may 1905; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

*Cypéracées. Descriptions et figures des Cypéracées de France, Suisse et Belgique*, par T. HUSNOT; 1<sup>re</sup> livraison, contenant presque tout le genre *Carex* et la clef analytique des espèces. Cahen, par Athis (Orne), 1905; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

*Les Spirochaetes de Schaudinn et Hoffman et les formes évolutives de l'hémoprostite de la syphilis*, par M. RENÉ HORAND. Lyon, 1905; 1 fasc. in-8°.

*Présence de diastases dans les liquides physiologiques, leur origine et leur signification pathologique dans ces milieux*, par P. HARKMAN. Tournai, H. et L. Casterman, 1903; 1 fasc. in-8°.

*Goudronnage des routes par le feu, supprimant l'usure, les poussières et la boue*, par A. FRANCOU; 2<sup>e</sup> éd. Paris, Auch, chez l'auteur, 1905; 1 fasc. in-8°.

*Report of the Astronomer royal to the Board of visitors of royal Observatory, Greenwich*, read at the annual visitation of the royal Observatory, 1905 june 3, by W.-H.-M. Christie. 1 fasc. in-4°.

*Transvaal meteorological Department. Observations for the period 1<sup>st</sup> july 1903-30<sup>th</sup> june 1904, with Appendix. First Report*. Pretoria, printed at the Government printing and stationery office, 1905; 1 fasc. in-4°.

*Annuaire géologique et minéralogique de la Russie*, rédigé par NEISCHTAPOWITSCH, vol. VII, livr. 6. Novo-Alexandria, 1905; 1 fasc. in-4°.

*Observations météorologiques publiées par l'Institut météorologique central de la Société des Sciences de Finlande* : 1893-1894. Helsingfors, 1905; in-f°.

*État des glaces et des neiges en Finlande pendant l'hiver 1894-1895*, exposé par AXEL HEINRICHS. Helsingfors, 1905; 1 fasc. in-4°.

*Meteorological observations at stations of the second order, for the year 1900*, with frontispiece map; pub. by Direction of the meteorological Council. Edimbourg, 1905; 1 fasc. in-4°.

*Annual report of the Minister of Mines for the year ending 31<sup>st</sup> december 1904, being an account of mining operations for gold, coal, etc., in the Province of British Columbia*; printed by authority of the Legislative Assembly. Victoria, B. C., 1905; 1 vol. in-8°.

*Annals of the New-York Academy of Sciences*; vol. XVI, part I. Lancaster, Pa., 1905; 1 fasc. in-8°.

*Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*; vol. XLI, nos 1 and 2. Boston, Massachusetts, 1905; 2 fasc. in-8°.

*Sammelschrift der mathematisch-naturwissenschaftlich-arztlichen Section der*



*Sevcenko-Gesellschaft der Wissenschaften in Lemberg*; Bd. X. Lemberg, 1905; 1 vol. in-8°.

## OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 26 JUIN 1905.

*Inauguration du médaillon d'Émile Laurent, à l'Institut agricole de Gembloux*, 7 mai 1905. (Extr. des *Annales de Gembloux* du 1<sup>er</sup> juin 1905.) Gand, Victor van Doosselacre, 1905; 1 fasc. in-8°.

*Les Oiseaux observés en Belgique*, par MARCEL DE CONTRERAS; 1<sup>re</sup> partie: *Les Gymnopaïdes*, suivie d'une Notice sur les aberrations dans le plumage. (Extr. du journal *Chasse et Pêche*.) Bruxelles, F. Vanbuggenhoudt, 1905; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Yves Delage. Hommage de l'auteur.)

*Rapport sur les nivellements de précision exécutés dans les cinq parties du monde, suivi du Rapport spécial sur les travaux du nivellement général de la France de 1901 à 1903 inclus, et d'une Note sur le cercle azimutal, à microscopes, du Service technique du Cadastre*, par CH. LALLEMAND. (Extr. des *Comptes rendus des séances de la Conférence générale de l'Association géodésique internationale, tenue à Copenhague en août 1903*.) Leyde, E.-J. Brill, 1904; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

*La France et le Siam*, Communication faite à la Société académique indo-chinoise de France dans sa séance du 31 octobre 1897, par PARFAIT-CHARLES LEPESQUEUR. Paris, au siège de la Société, 1897; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

*Mines de houille rendues réfractaires à l'ankylostome par des eaux salées de filtration*, par le D<sup>r</sup> A. MANOUVRIEZ. Paris, Jules Roussel, 1905; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

*Comité international des Poids et Mesures. Procès-verbaux des séances*; 2<sup>e</sup> série, t. III, session de 1905. Paris, Gauthier-Villars, 1905; 1 vol. in-8°.

*Archives de Médecine et de Pharmacie militaires*, publiées par ordre du Ministre de la Guerre; paraissant une fois par mois, t. XLV. Paris, les fils Rozier, 1905; 1 vol. in-8°.

*Compte rendu des séances du Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine*; n° 14: Séance du 9 juin 1905. Paris; 1 fasc. in-8°.

*Annales de la Société d'Agriculture, Sciences et Industrie de Lyon*; 8<sup>e</sup> série, t. II, 1904. Lyon, H. Georg; Paris, J.-B. Baillière et fils, 1905; 1 vol. in-8°.

*Bulletin de la Société industrielle d'Amiens*; t. XLIII, n° 1, janvier-février 1905. Amiens; 1 fasc. in-4°.

*L'eclisse solare del 30 agosto 1905: Risultati del calcolo per la città di Schio e per le principali città del Veneto*, per D. FRANCESCO FACCIN. Schio, L. Marin, 1905; 1 fasc. in-8°.

*Contributions from the Solar Observatory Mount Wilson, California. n° 1: A study of the conditions for solar research at Mount Wilson, California*, by GEORGE E. HALE, Director. N° 2: *The Solar Observatory of the Carnegie Institution of Was-*



hington, by GEORGE HALE, Director. Washington, the Carnegie Institution, 1905; 2 fasc. in-8°.

*Solar Physics Committee. Mean annual variations of barometric pressure and rainfall in certain regions.* Londres, 1905; 1 fasc. in-4°.

*Die Ergebnisse der Triangulierungen der k. u. k. militär-geographischen Institutes; Bd. I-III.* Vienne, 1901-1905; 3 vol. in-4°.

*The Waterlilies, a monograph of the genus Nymphaea*, by HENRY-S. CONARD; pub. by the Carnegie Institution of Washington, 1905; 1 vol. in-4°.

*Flora Uruguaya*, del prof. J. ARECHAVALETA; tomo II, entrega 2, p. 161-292 : *Cactaceas y Ficoidaceas*. Montevideo, 1905; 1 fasc. in-4°.

---

### ERRATA.

---

(Séance du 13 juin 1905.)

Page 1603, *au lieu de* Note de MM. A. ETARD et E. WALLÉE, *lisez* Note de MM. A. ETARD et E. VALLÉE.

FIN DU TOME CENT-QUARANTIÈME.